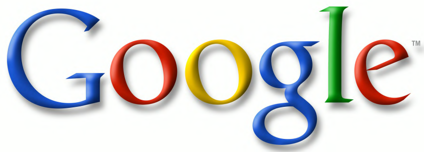




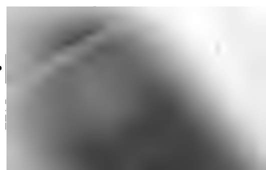

EX LIBRIS
John Stoltenberg



HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.





HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1883.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

I. ABTHEILUNG.

EINLEITUNG. — SPECIELLER THEIL: FETTREIHE.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1881.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

VORBEMERKUNG.

Im vorliegenden Werke habe ich den Versuch gemacht, sämmtliche analysirte, organische Verbindungen möglichst übersichtlich zusammen zu stellen. Auf eine erschöpfende Charakteristik der Verbindungen habe ich von vornherein verzichtet; dazu reichen die Kräfte eines Einzelnen nicht aus. Flüchtige, oberflächliche Angaben, nicht genauer untersuchtes Verhalten und Reaktionen und dergl. sind daher weggelassen oder nur dann theilweise angeführt, wenn keine anderen Kennzeichen für die Natur eines Körpers vorlagen. Dadurch, daſs ich den Literaturnachweis möglichst vollständig gehalten habe, wird es übrigens dem Leser leicht sein das etwa noch Fehlende aufzusuchen. Alles, was zu einer genauen Kenntniss der Substanzen beiträgt, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, specifisches Gewicht, Löslichkeit u. s. w., sowie die genauer untersuchten Umwandlungen und Reaktionen der Körper sind vollständig wiedergegeben. Bei jeder neuen Gruppe homologer Verbindungen ist das allgemeine Verhalten der Glieder der Gruppe beschrieben. Es sind hier die Bildungsweisen und charakteristischen („typischen") Reaktionen der homologen Verbindungen zusammengestellt und damit ein unnützes Wiederholen dieser Verhältnisse bei der Einzelbeschreibung vermieden.

Alle Angaben sind den Originalabhandlungen der Verfasser — soweit mir dieselben zugänglich waren — entnommen. In dem ganzen Buche findet sich kein Citat, das ich nicht vor dem Niederschreiben nachgeschlagen hätte. Etwaige Irrthümer sind Schreib- oder Druckfehler. Um durch lange Citate den Text nicht zu sehr zu unterbrechen, habe ich, wo es anging, blos die Verfasser angeführt, wobei dann stets der Name sich auf das zuletzt gegebene Citat bezieht. Bei allzuhäufig wiederkehrenden Namen habe ich blos die Anfangsbuchstaben derselben stehen lassen.

Anordnung. Die organischen Verbindungen sind nach homologen Reihen geordnet und isomere Körper thunlichst zusammen abgehandelt. In der Gruppirung des Materiales und auch in der Nomenklatur bin ich einem Principe gefolgt, das sich dem Gedächtnisse leicht einprägt und in dem Satze culminirt: „das Kleine voran". In allen Fällen, wo die Identität von Verbindungen, wenn auch wahrscheinlich gemacht, aber nicht sicher nachgewiesen ist, habe ich es vorgezogen, jede Verbindung einzeln zu beschreiben. Dadurch erfährt der Leser, was von jedem Körper bekannt ist, und man vermeidet den Fehler, Angaben, die sich auf einen Körper beziehen, auf einen anderen zu beziehen. Um wortreichen Umschreibungen u entgehen, habe ich dann wohl auch den verschiedenen isomeren Verbindungen

besondere Namen beigelegt. Hier ein Beispiel. Ueber Valeriansäure liegen eine Menge Einzelbeobachtungen vor, die nicht alle miteinander übereinstimmen. Das Drehungsvermögen der Säuren ist ein verschiedenes, die Salze zeigen ungleiche Löslichkeit u. s. w. Da habe ich denn, je nachdem die Säure aus Isobutylalkohol, einer Propylverbindung u. s. w. bereitet war, die Säure, welche theoretisch stets dieselbe sein sollte, als Isovaleriansäure, Isobutylameisensäure und Isopropylessigsäure beschrieben. — Den Darstellungsmethoden der organischen Verbindungen habe ich eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Reihenfolge, in welcher die Derivate einer Stammsubstanz abgehandelt werden, ist folgende: Fl, Cl, Br, J, NO_2, NH_2, Azo-, Thio-, Sulfo. Die organischen Cyanide sind als Säurederivate bei den betreffenden Säuren beschrieben. Die Salze sind nach dem MENDELEJEW'schen System geordnet. Bei den Salzen der organischen Säuren kommen erst die Ammoniaksalze und dann die Salze der Metalle, geordnet nach den Gruppen des natürlichen Systems (also erst Li, Na, K . ., dann Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al u. s. w.). Bei den Salzen von organischen Basen kommen erst die Salze einbasischer Säuren (HFl, HCl, $HClO_3$, $HClO_4$, HBr, HJ) dann die Salze zweibasischer Säuren (SO_2, H_2SO_4), dreibasischer Säure u. s. w Um das Aufsuchen zu erleichtern, folgt weiter unten eine Uebersicht der Element nach dem natürlichen System, in der zuletzt von BRAUNER (*M.* 3, 53) vorge schlagenen Gruppirung. Solche organische Substanzen, welche noch nicht in d System eingefügt sind (Oele, Glukoside, indifferente Stoffe, Alkaloïde u. s. w.), ha ich nach dem Alphabet geordnet.

Chronologie. Trotz des sehr rasch geförderten Druckes wird es den Lesern, der Orientirung halber, willkommen sein, zu erfahren bis zu welchem Zeitpunkte jedesmal die Ausarbeitung des Manuskriptes reichte. Ich gebe im Nachfolgenden die Termine an, bei denen die Absendung des Manuskriptes an die Druckerei erfolgte.

1880. S. 1— d. 12. Juni; S. 86— d. 27. Juli; S. 213— d. 23. August; S. 306— d. 8. November; S. 375— d. 4. December; S. 485— d. 21. December.

1881. S. 610— 9. Februar; S. 666— d. 15. März; S. 793— d. 17. April; S. 879— d. 1. Mai; S. 949— d. 29. Mai; S. 1051— d. 20. Juni; S. 1223— d. 13. August; S. 1399— d. 9. November; S. 1476— d. 7. December.

1882. S. 1567— d. 14. Januar; S. 1667— d. 6. Februar; S. 1758— d. 6. März; S. 1835— d. 11. April; S. 1931— d. 31. Mai; S. 2029— d. 20. Juni.

Die mir während des Lesens der ersten Korrektur zugegangenen Abhandlungen habe ich an den betreffenden Stellen eingefügt. Die oben gegebene Chronologie ist dadurch an vielen Stellen überholt. Dafs durch diese späteren Einschiebungen zuweilen Widersprüche mit vorangehenden Angaben eingetreten sind, wird man mir nicht zum Vorwurf machen.

Nomenklatur, Register. Das bereits früher bei der Anordnung erwähnte Princip habe ich auch bei der Nomenklatur eingehalten. Die Bezeichnung erfolgt in der angegebenen Reihenfolge. Der Körper $C_6H_4Cl(NO_2)$ heifst also Chlornitrobenzol und nicht Nitrochlorbenzol.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, bei Radikalen von gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere Radikal voran. Also $(C_3H_5)(C_3H_7)N(C_6H_5) =$ Allylpropylanilin. Bei isomeren Radikalen (Normalbutyl, Isobutyl u. s. w.) kommt natürlich das primäre, normale Radikal zuerst, dann das sekundäre u. s. w. Da, wo eine solche Eintheilung nicht möglich ist (z. B. $C_7H_7 =$ Benzyl oder

Tolyl) entscheidet das Alphabet. $(C_7H_7)_2N(C_6H_5)$ — Benzyltolylanilin. In den zusammengesetzten Namen kommt der Gattungsname (Chlorid, Amid, Keton) zuletzt und der Speciesname — das Radikal — (Methyl, Aethyl) zuerst. CH_3J — Methyljodid C_7H_5OCl — Benzoylchlorid. Die Bezeichnung Chlor, Jod u. s. w. zu Anfang eines Wortes deutet immer ein Substitutionsprodukt an. $C_2H_4Cl_2$ — Aethylenchlorid; C_2H_3Cl Chloräthylen. Die Vorsilbe Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Ganz allgemein ist die Bezeichnung Di gewählt und nur in einzelnen Fällen noch die Silbe Bi hinzugenommen.

Schwefelderivate, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind durchweg Thioverbindungen benannt worden. Die Bezeichnung Sulfo wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Unter Berücksichtigung des Angeführten wird es dem Leser leicht sein, sich im Register zurecht zu finden und das zeitraubende Suchen zu vermeiden, dem man in so manchen Registern ausgesetzt ist. (Im Register der Jahresberichte für 1867—1876 findet man z. B. für Chlornitrobenzol Citate an vier Stellen!). Die von mir benutzte Nomenklatur stimmt in den meisten wesentlichen Punkten mit derjenigen überein, welcher C. Bischoff beim Generalregister der Berichte d. d. chemischen Gesellschaft gefolgt ist. Aus dem Umstande, daſs wir unabhängig zu denselben Principien gelangt sind, kann man folgern, daſs diese Principien wohl ziemlich nahe lagen, und daſs unsere Bezeichnungsweise sich zur allgemeinen Anwendung empfiehlt. Bei den zahlreichen neuen Namen, welche alljährlich in die Chemie eingeführt werden, ist es ein dringendes Bedürfniss geworden, die Nomenklatur nach bestimmten Regeln zu ordnen.

Bei der typographischen Herstellung meines Handbuches bin ich auf das wesentlichste von Herrn Prof. Dr. R. Arendt in Leipzig unterstützt worden. Derselbe hat sich in uneigennütziger und aufopfernder Weise der Mühe unterzogen, den Druck zu überwachen und zu kontrolliren. Durch meine Entfernung vom Druckorte wären alle Anordnungen und Dispositionen nur langsam und unvollkommen ausgeführt worden, hätte ich mich nicht des Rathes dieses, in der Herausgabe chemischer Werke wohlerfahrenen, Gelehrten zu erfreuen gehabt. Möge es mir gestattet sein, an dieser Stelle, dem mir persönlich unbekannten Kollegen meinen aufrichtigsten, wärmsten Dank auszusprechen für das Interesse, das er an meinem Werke genommen und für die viele Mühe, welche er demselben unausgesetzt gewidmet hat. Daſs an dem raschen und erfolgreichen Erscheinen des Werkes ein Hauptverdienst der Verlagsbuchhandlung zukommt, brauche ich nicht besonders hervorzuheben. Es gereicht mir aber zur besonderen Freude, dem früheren, sowie dem gegenwärtigen, Inhaber der Firma meine vollste Anerkennung auszudrücken für ihr Bestreben, das Unternehmen in aller nur möglichen Weise zu fördern und jedem meiner Wünsche gerecht zu werden.

Ich habe mein Werk einen „Versuch" genannt, da ich mir wohl bewusst bin, wie viel demselben noch bis zur Vollkommenheit fehlt. Bei meiner Arbeit bin ich durchaus selbständig verfahren und habe nicht immer gleich das Richtige getroffen. Erst nachdem der eine oder andere Theil fast völlig ausgearbeitet vorlag, ergaben sich neue Anschauungen, die nun nicht mehr überall angewandt oder consequent durchgeführt werden konnten. Allein wenn ich mir auch die Mühe gemacht hätte, bei jeder neuen Erkenntniss das Vorhergehende wieder umzuformen, so bleibt es doch zweifelhaft, ob ich zu einem allerseits befriedigenden Resultate gekommen wäre. Dazu bedarf es des Urtheils und der Erfahrung Vieler. Ich richte daher an alle meine Leser die dringende Bitte, mich mit Ihrem Rathe und Urtheile unterstützen zu wollen. Für jeden Nachweis

eines Irrthums, einer Lücke, einer anzubringenden Verbesserung und dergl. werde ich mich zu gröſstem Danke verflichtet fühlen. Alle mir zugehenden Bemerkungen sollen geprüft und gewissenhaft benutzt werden. Dann wird es — bei einer neuen Auflage — möglich sein, ein Werk zu schaffen, das allen Anforderungen mehr entspricht. Bereits bin ich von mehreren Kollegen — den Herren Prof. ALEXEJEW (Kijew), Prof. LOTHAR MEYER (Tübingen), TH. SALZER (Worms), Prof. STAMMER (Düsseldorf) — durch Zusendungen, die ich zum gröſseren Theile in den „Berichtigungen" verwenden konnte, erfreut worden. Möge das Beispiel dieser Herren bald Nachahmer finden.

St. Petersburg, d. 24. Oktober 1882.

INHALT.

Einleitung.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen (Reagenzienlehre).

Specieller Theil.

Fettreihe.

A. Gesättigte Verbindungen.

C. Mehratomige Verbindungen.

Chinone.

Campherarten.

Basen mit 2 Atomen Stickstoff.

Basen mit 3 Atomen Stickstoff.

Abkürzungen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie) Band 1 (1832), 100 (1856), 200 (1879/80).

Spl. = Supplementband 1 (1861), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—5 Bände.

A. ch. = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 série (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série. Seit 1874. Jährlich 3 Bände.

Am. = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.

Am. Soc. = Journal of the american chemical society.

B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868). Jährlich 1 Band.

Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.

Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.

C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.

D. = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.

Fr. = FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.

G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871). Jährlich 1 Band.

H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.

J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giefsen, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849).

J. pr. = Journal für praktische Chemie. Band 1—108 (1834—1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge. Seit 1870; jährlich 2 Bände.

J. Th. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).

M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.

P. = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3 (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877) 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.

Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.

R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).

Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.

Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).

Gm. = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).

Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).

Ж. = Journal der russisch-chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.

cor. = corrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

Atomgewichte (CLARKE, *Am.* 3, 273).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1.	H = 1.	—	—	—	—	—	—	—
2.	Li = 7,007	Be = 9,085	B = 10,941	C = 11,974	N = 14,021	O = 15,963	Fl = 18,984	—
3.	Na = 22,998	Mg = 23,959	Al = 27,009	Si = 28,195	P = 30,958	S = 31,984	Cl = 35,37	Fe = 55,913 Ni = 57,928 Co = 58,887 Cu = 63,173
4.	K = 39,019	Ca = 39,99	Sc = 43,98	Ti = 49,846	Vd = 51,256	Cr = 52,009	Mn = 53,906	
5.	(Cu)	Zn = 64,905	Ga = 68,854	—	As = 74,918	Se = 78,797	Br = 79,768	Rh = 104,055 Ru = 104,217 Pd = 105,737 Ag = 107,675
6.	Rb = 85,251	Sr = 87,374	Yt = 89,816	Zr = 89,367	Nb = 94	Mo = 95,527	—	
7.	(Ag)	Cd = 111,77	In = 113,398	Sn = 117,698	Sb = 119,955	Te = 127,96	J = 126,557	—
8.	Cs = 132,583	Ba = 136,763	La = 138,526	Ce = 140,424	Di = 146,18	Tb = 148,8 (?)	—	—
9.	—	—	—	—	Er = 165,891	—	—	Ir = 192,651 Pt = 194,415 Os = 198,494 Au = 196,155
10.	—	—	Yb = 172,76	—	Ta = 182,144	W = 183,61	—	
11.	(Au)	Hg = 199,712	Tl = 203,715	Pb = 206,471	Bi = 207,523	Ng = 214	—	—
12.	—	—	—	Th = 233,414	—	Ur = 238,482	—	—

EINLEITUNG.

Keinem der bisher bekannten Elemente kommt eine gleiche Fähigkeit, Verbindungen
ilden, zu, wie dem Kohlenstoff. Ist schon jetzt die Zahl der Kohlenstoffverbindungen
nach Tausenden zu schätzen, so gestatten unsere heutigen theoretischen Anschauungen
dezu diese Zahl fast bis ins Unendliche zu steigern. Eine solche aufsergewöhnliche
ge von Verbindungen muss es natürlich wünschenswerth erscheinen lassen, die Koh-
offverbindungen von den übrigen Elementen getrennt abzuhandeln. Dies ist nun auch
st schon üblich gewesen, wenngleich die gröſste Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen
in neuerer und neuester Zeit aufgefunden worden ist. Man hat bisher die Kohlen-
verbindungen als „organische Verbindungen" zusammengefasst und die Chemie des
lenstoffs als „organische Chemie" bezeichnet. Der Grund dazu lag in dem Umstande,
die seit der Einführung exakter Forschungsmethoden in die Chemie bekannten Koh-
offverbindungen (fast) sämmtlich dem Pflanzen- und Thierreiche entstammten. Das
t „organische" Verbindung barg aber noch einen anderen Sinn. Die verhältniss-
ig einfacher zusammengesetzten Verbindungen der übrigen Elemente zeigen meist
gröſsere Beständigkeit, namentlich im Verhalten gegen Hitze, als die Kohlenstoff-
indungen, und es gelang frühzeitig, zahlreiche Körper des Mineralreiches künstlich
zumachen. Die Erfolglosigkeit analoger synthetischer Versuche in der „organischen"
nie führte dazu, bei der Bildung von Kohlenstoffverbindungen die Wirkung einer be-
eren Kraft — der Lebenskraft — anzunehmen. WÖHLER's folgenschwere Ent-
ung der künstlichen Bildung des Harnstoffes aus unorganischen Elementen (1828)
ütterte zwar den Glauben an diese Kraft, aber trotz mancher bald nachher gelungener
hesen, so z. B. der Essigsäure u. a., definirte doch noch 1849 BERZELIUS in seinem
dbuche die organische Chemie als die Chemie der Körper, welche unter dem Ein-
e der Lebenskraft gebildet werden. Diese Definition ist rasch unhaltbar geworden,
die Lebenskraft als überflüssig verschwunden. Immer zahlreicher wurden die Fälle
künstlichen Bildung und Nachbildung von „organischen" Verbindungen, so dass man
überzeugte, dass in der organischen Chemie dieselben Kräfte und Gesetze herrschen,
in der unorganischen. Man musste daher nach anderen Unterscheidungsgründen
hen. Schon LAVOISIER, der groſse Reformator unserer Wissenschaft, hatte beobachtet,
alle organischen Körper bei ihrer Verbrennung Kohlensäure entwickeln. Was wäre
cher gewesen, als die organische Chemie, schon damals, als die Chemie der Kohlen-
verbindungen zu bezeichnen? Dem widersprach nur das Verhalten der einfachsten
enstoffverbindungen wie des Kohlenoxyds, des in Bergwerken vorkommenden Sumpf-

tung der auf künstlichem Wege (trockne Destillation von Steinkohlen) gewonnenen „ ganischen“ Körper.

Trotz ihrer ausserordentlichen Anzahl ist die Zusammensetzung der Kohlenst verbindungen eine verhältnissmäfsig einfache. Die natürlich vorkommenden Verbindun bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauersto so dass diese Elemente zuweilen die „organischen“ genannt werden. Zu ihnen gesellt s zuweilen noch der Schwefel. Dieselben fünf Elemente finden sich auch am häufigs in den künstlich dargestellten Verbindungen, doch sind unter letzteren Verbindun mit allen übrigen Elementen bekannt. Von einer qualitativen und quantitativ Analyse der Kohlenstoffverbindungen, im Sinne der Mineralanalyse, kann nicht Rede sein. Die „organische“ Analyse beschränkt sich auf die Ermittelung der in ei Verbindung vorkommenden Elemente und deren quantitative Bestimmung („Element analyse“).

Die Gegenwart des Kohlenstoffes ergiebt sich meist aus dem Verhalten der Kör in der Hitze. Erhitzt man Letztere für sich — oder sicherer — leitet man ihre Däm durch ein glühendes Rohr, so tritt meist Schwärzung der Substanz und Ausscheid von Kohle ein. An dieser Eigenschaft erkennt man gewöhnlich die „organischen S stanzen“ in der Mineralanalyse. Es ist aus dieser bekannt, wie hinderlich die Gegenw organischer Körper bei der Analyse ist. Bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker und and organischer Körper bleiben die meisten Reaktionen vieler Metalloxyde aus. Man ist da genöthigt durch Glühen die zu untersuchende Substanz, zunächst von organischen I mengungen, zu befreien. Etwas Aehnliches hat man aber auch bei der organischen A lyse zu befolgen.

Es muss hervorgehoben werden, dass es „organische“ Verbindungen giebt, die b Glühen sich wohl zersetzen, aber nicht schwärzen (Oxalsäure und viele Oxalate). vollkommen sicherer Nachweis des Kohlenstoffs ist also nur möglich durch totale V brennung der Substanz und Untersuchung der Verbrennungsprodukte. Man verfährt bei der quantitativen Elementaranalyse, d. h. man glüht die Substanz mit einem le reducirbaren Körper (CuO, $PbCrO_4$) und fängt die Verbrennungsgase zunächst in ein Chlorcalciumrohr und dann in einem Kaliapparat auf. Aus der Gewichtszunahme Letzteren ergiebt sich die Gegenwart von Kohlensäure, deren Gegenwart auch durch Fül des Kaliapparates mit Kalk- oder Barytwasser sichtbar gemacht werden kann. Das A treten von Wassertropfen im Chlorcalciumrohr deutet gleichzeitig die Gegenwart Wasserstoff in der Substanz an.

Alle übrigen Elemente lassen sich in einer Kohlenstoffverbindung eigentlich sicher nachweisen nach der Zerstörung der organischen Substanz. Das Chloroform, Substanz mit fast 90 Procent Chlor, giebt selbst beim Kochen mit Silberlösung kei Niederschlag von Chlorsilber. In den Verbindungen der Schwefelsäure mit Kohlenwas stoffen, organischen Säuren u. s. w. kann die Schwefelsäure nicht durch Ausfällen Barytlösung erkannt werden. Alle diese Reactionen treten aber ein, sobald durch handlung mit Oxydationsmitteln der Kohlenstoff entfernt oder in CO_2 übergeführt wor ist. Zum Nachweise von Chlor, Brom und Jod genügt ein Glühen der Substanz Kalk. Bei Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen glüht man die Substanz mit ein Gemisch von Salpeter und Soda oder von Soda und Kaliumchlorat und weist in der glühten Masse die gebildete Schwefelsäure (resp. Selensäure u. s. w.) nach den gewö lichen Regeln der Mineralanalyse nach. Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren Nachweise und zur Bestimmung von unorganischen Elementen in organischen Ver dungen beruht auf der Oxydation der Letzteren durch Erhitzen mit starker Salpetersä im Rohr. Hierbei wird aller Kohlenstoff zu CO_2 oxydirt, und man hat es nun mit schliefslich unorganischen Verbindungen zu thun, die in bekannter Weise erkannt bestimmt werden können (Verfahren von CARIUS).

In vielen Fällen ist es möglich, ein abgekürztes, rascher zum Ziele führendes V fahren anzuwenden. Um Chlor, Brom oder Jod zu entdecken genügt es, die Subst mit reinem Kupferoxyd, das man in das Oehr eines Platindrahtes gebracht hat, zunä in der inneren und dann in der äufseren Flamme eines BUNSEN'schen Gasbrenners erhitzen. Eine eintretende Grünfärbung der Flamme zeigt die geringsten Spuren genannten Metalloïde an, und aus der Dauer der Grünfärbung lässt sich ein Schluss den relativen Gehalt der Substanz an Chlor, Brom oder Jod ziehen (BEILSTEIN, *B.* 5, 6

Um Schwefel nachzuweisen, glüht man die Substanz mit Natrium in einem dü wandigen Probirröhrchen und wirft den Glührückstand, nach dem Erkalten, in an säuertes Wasser. Man bemerkt hierbei eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff. O man bringt die geglühte Masse in eine Lösung von Nitroprussidnatrium: bei Gegenw von Schwefel (Na_2S) entsteht eine violette Färbung (SCHÖNN, *Fr.* 8, 52 u. 399).

Um Phosphor nachzuweisen, glüht man die Substanz mit Magnesiumfeile in ei

öhre und fügt, nach dem Erkalten, etwas Wasser hinzu. Es entweicht zwiebelartig der Phosphorwasserstoff, und die Röhre leuchtet im Dunkeln (SCHÖNN, *Fr.* 8, 55). en Stickstoff erkennt man durch Glühen der Substanz in einem engen Glasen mit Natrium bis zur Verflüchtigung des Ueberschusses an Letzterem. Die ge- Masse hält Cyannatrium (LASSAIGNE). Man bringt sie in Wasser, giebt Eisen-, Eisenoxydlösung und etwas Natronlauge hinzu, erwärmt gelinde und säuert mit ire an. Bei Gegenwart von Stickstoff bleibt nun ein Rückstand von Berlinerblau st. — Auch durch Glühen mit Natronkalk kann häufig der Stickstoff in der Form mmoniak erkannt werden. (S. quantitative Bestimmung.)

:hwefelhaltige organische Substanzen geben beim Glühen mit Natrium Rhodan-n. Glüht man dieselben mit Eisenpulver und Natrium, so geht das Rhodannatrium innatrium über und kann aus der Schmelze durch Wasser ausgezogen werden. ISEN, *B.* 12, 2318).

e Metalle bleiben, als nicht flüchtig, beim Glühen der organischen Substanzen . Bilden dieselben nicht leicht durch Kohle reducirbare Oxyde, so erhält man Ilühen die freien Oxyde (z. B. CaO) oder deren Carbonate (z. B. Na_2CO_3, $BaCO_3$..) ckstände, welche dann leicht an den charakteristischen Reaktionen erkannt werden . Leicht reducirbare Metalloxyde hinterlassen natürlich beim Glühen das freie Der Nachweis und die Bestimmung von Silber, Gold, Platin in organischen Vergen geschieht daher einfach durch Glühen (und Wägen des Rückstandes). — Was en diesen Extremen liegt, verhält sich auch intermediär. Die organischen Bleisalze assen z. B. beim Glühen meist ein Gemenge von freiem Blei und von Bleioxyd. flüchtige Metalle (Quecksilber) lassen sich begreiflicherweise durch bloſses Glühen entdecken. Zum Nachweise und zur Bestimmung solcher Elemente (Hg, Cd, As..) t man am besten die Substanz durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure im zugezenen Rohr.

Quantitative organische Analyse.

estimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Enthält die zu analysirende nz, auſser Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff, so verbrennt man sie sten, nach LIEBIG (*P.* 21, 1) mit Kupferoxyd. Letzteres bereitet man durch von Kupfernitrat. Man erhält es dann in Form eines feinen Pulvers, mlich hygroskopisch ist und daher, nach dem Glühen, im Exsiccator mit Chlorcalciumröhren versehenen Glasbirnen (Fig. 1) aufzubewahren iel weniger hygroskopisch ist das gekörnte Kupferoxyd. Um ein darzustellen, erhitzt man Kupferoxyd in einem hessischen Tiegel bis 'eichwerden der Masse, aber nicht bis zum Schmelzen, da sonst das oxyd den Tiegel durchbohrt. Das zusammengebackene Kupferoxyd n eisernen Mörser gestoſsen und durch Metallsiebe geschlagen.

is gekörnte Kupferoxyd hat vor dem pulverigen, auſser der geringeren skopität, noch den weiteren Vorzug, dass es gestattet, das Verbrenohr vollständig anzufüllen und doch den Gasen freien Durchzug zu en. — Ein grobes Kupferoxyd kann man auch durch Glühen von iittenem Kupferdraht im Luftstrome darstellen. Es ist rathsam, vor Analyse das Kupferoxyd durchzuglühen.



Fig. 1.

ır Ausführung einer Elementaranalyse bedient man sich eines 40—45 cm und etwa 12 mm (im Lichten) weiten Verbrennungsrohres aus schwer zbarem Kaliglase, das an einem Ende bayonnetförmig ausgezogen ist). Das weite Ende der Röhre wird vor der Glasbläserlampe rund iolzen. Nachdem das Rohr gehörig gereinigt ist, trocknet man es Erhitzen und Durchsaugen von trockener Luft durch ein bei *e* aufes Chlorcalciumrohr. Ist das Rohr vollkommen trocken, so schmilzt man die Spitze



Fig. 2.

ıb. Nun bringt man eine etwa 3 cm lange Schicht gekörntes Kupferoxyd in das hierauf die Substanz und füllt das Rohr mit Kupferoxyd voll. Durch einen durch-

bohrten Gummipfropf verbindet man das Verbrennungsrohr mit dem Chlorcalciumapparate (Fig. 3),* wobei die Kugelröhre (*a*) des Chlorcalciumrohres an das Verbrennungsrohr kommt. An das Chlorcalciumrohr fügt man den Kaliapparat (Fig. 4 oder 5) (die grössere Kugel *d* kommt zunächst an das Chlorcalciumrohr) und an den Kaliapparat endlich das Kalirohr (Fig. 6). Statt der Kaliapparate kann man auch zweckmässig mit Natronkalk gefüllte U-Röhren anwenden (s. Fig. 13. S. 9).

Ist die Substanz fest und nicht flüchtig, so wägt man sie im Platinschiffchen ab. Ist sie flüssig und flüchtig, so füllt man sie in eine (gewogene) ausgezogene Kugel oder Röhre (Fig. 7). Das Einfüllen geschieht auf die Weise, dass man die ausgezogene Spitze in die Substanz taucht und die Kugel erhitzt. Beim Erkalten steigt etwas Substanz in die Kugel. Man kehrt letztere um, taucht sie wieder in die Substanz, erhitzt die Kugel,

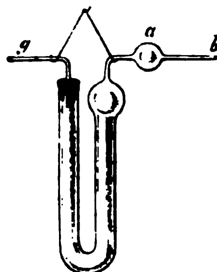


Fig. 3a.

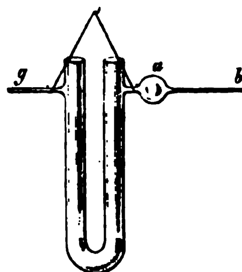


Fig. 3b.

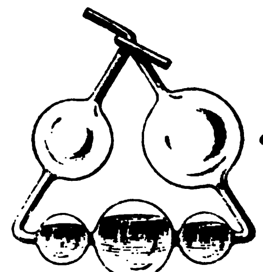


Fig. 4.

lässt erkalten und wiederholt dies, bis genügend Substanz in die Kugel gestiegen ist. Oder man taucht das Röhrchen in die Substanz und bringt das Ganze unter die Luftpumpe. Man pumpt aus und lässt, wenn genügend Luft aus dem Kügelchen ausgetreten ist, wieder Luft eintreten. Dann füllt sich das Röhrchen mit Substanz. (In dieser Weise geschieht das Einfüllen, wenn die Substanz sich beim Erhitzen zersetzt). Die im Capillarrohr befindliche Substanz treibt man (durch Erhitzen) möglichst aus; dann wird das Röhrchen zugeschmolzen und gewogen. Schreitet man zur Analyse, so wird durch einen Feilstrich das capillare Ende des Röhrchens abgeschnitten, die Kugel mit der Substanz in die Verbrennungsröhre geworfen und das abgeschnittene Röhrenende hinterdrein.

Die Chlorcalciumröhren füllt man mit körnigem, vom Pulver durch Sieben befreiten Chlorcalcium. Durch eingelegte Baumwollenbüschel verhindert man das Fortführen

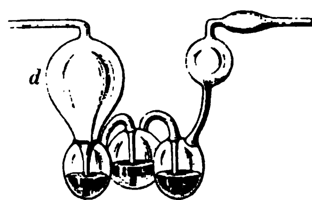
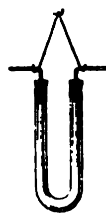
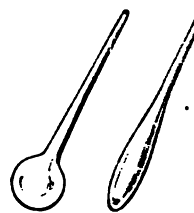


Fig. 5.


Fig. 6.


Fig. 7.

von Chlorcalciumpartikel durch den Gasstrom. Weil das Chlorcalcium häufig basische Verbindungen beigemengt enthält, leitet man durch ein frischgefülltes Chlorcalciumrohr zunächst trockene Kohlensäure und dann trockene Luft.

Die aufrechtstehenden GEISSLER'schen Kaliapparate (Fig. 5) sind die bequemsten. Man füllt sie mit einer Lösung von 1 Theil Aetzkali in 2 Theilen Wasser. Die während der Analyse durch die Kalilauge hindurchgehenden Gase entführen einen Theil des Wassers der Kalilauge. Man verbindet daher den Kaliapparat mit einem Kalirohr (Fig. 6), d. h. einem U-förmigen, mit Kalistücken gefülltem Rohre, in welchem der Wasserdampf,

* VOLHARD, *A.* 176, 340.

aber auch die Kohlensäure zurückgehalten wird, falls infolge einer stürmischen Gasentwickelung ein Theil der Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgehen sollte.

Ist das Verbrennungsrohr beschickt, in den Verbrennungsofen gelegt und mit den Absorptionsapparaten verbunden, so überzeugt man sich zunächst von dem dichten Verschlusse aller Apparate, dadurch, dass man durch ein angefügtes Chlorcalciumrohr an dem Kalirohre saugt. Lässt man hierauf wieder Luft eintreten, so steigt die Kalilauge im Kaliapparate an der dem Chlorcalciumrohre zugewandten Seite und bleibt — wenn alles schliefst — auf der gleichen Höhe stehen. Nun schreitet man zum Erhitzen, das am einfachsten im ERLENMEYER'schen Gasofen (Fig. 8) vorgenommen wird. In Ermangelung von Gas dient der LIEBIG'sche Röhrenofen (Fig. 9), der mit Holzkohlen be-



Fig. 8.

schickt wird, und in welchem man die Hitze durch eingesteckte Schirme (Fig. 10) regulirt. Man erhitzt zunächst das vordere und dann das hintere Ende mit der ausgezogenen Spitze, damit sich dort im Verlaufe der Verbrennung keine Substanz condensirt. Das vordere Ende der Verbrennungsröhre lässt man etwa 3 cm weit aus dem Ofen herausragen, damit durch die Hitze des Ofens der Pfropf am Chlorcalciumrohr nicht verbrennt. Ragt jedoch das Ende zu weit heraus, so condensirt sich dort Wasser, das nicht ins Chlorcalciumrohr gelangt. Hat man ein genügend grofsen Antheil (etwa 6—8 cm) des vorderen Endes zum Glühen erhitzt, so beginnt man sehr allmälig, auch die Substanz zu erhitzen. An der Schnelligkeit der durch die Kalilauge hindurchgehenden Gasblasen hat man einen Mafsstab für den Gang der Verbrennung. Nie dürfen die Gasblasen so schnell hindurchstreichen, dass man sie nicht zählen kann. Zwei Gasblasen in der Sekunde sind





Fig. 9. Fig. 10.

eine genügende Geschwindigkeit. Bei rascherer Gasentwickelung kann unverbrannte Substanz ins Chlorcalciumrohr gelangen, oder die Kohlensäure wird nicht völlig absorbirt. Man schreitet mit dem Erhitzen vom hinteren Ende, wo die Substanz liegt, zum vorderen Ende fort. Ist die Verbrennung beendet, so gehen die Gasblasen nur sehr langsam durch den Kaliapparat, und zuletzt steigt die Kalilauge zurück, d. h. in die dem Chlorcalciumrohre zunächst befindliche gröfsere Kugel. Man beschleunigt den Eintritt dieses Momentes durch Saugen am Kalirohr. Nun lässt man das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres sich abkühlen und verbindet es dann durch einen kurzen Kautschukschlauch (LIEBEN, *A*. 187, 143) mit den Trockenapparaten und dem Sauerstoffgasometer. Ist man genöthigt eine lange Leitung anzuwenden, so schalte man, kurz vor der Verbrennungsröhre, ein Chlorcalciumrohr ein. Der Sauerstoff, welcher die letzten kohligen Antheile von der Substanz verbrennen soll, wird zunächst durch Kalilauge geleitet und dann durch ein System von Röhren, die mit Chlorcalcium und mit Aetzkalistücken oder Natronkalk

gefüllt sind. Jetzt wird durch eine Kneifzange das im Kautschukschlauch befindliche Ende der Verbrennungsröhre aufgebrochen und Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr geleitet, bis sich ein an das Kalirohr gehaltener glimmender Span entzündet.

Da der Sauerstoff specifisch schwerer als Luft ist, so muss schliefslich der in den Absorptionsapparaten befindliche Sauerstoff durch reine und trockene Luft verdrängt werden. Man löst zu diesem Zwecke die Verbindung zwischen dem Sauerstoffgasometer und den Trockenapparaten und saugt dann am Kalirohr, oder man benutzt ein besonderes Luftgasometer und leitet die Luft zunächst durch Reinigungs- und Trockenapparate (wie beim Sauerstoff) und dann in das Verbrennungsrohr. Nun werden die Absorptionsapparate auseinander genommen und durch Kautschukröhren, in denen Glasstäbchen stecken, verschlossen. Haben die Apparate Zimmertemperatur angenommen, so reibt man sie — wie vor dem Wägen — mit einem Leinentuche ab und wägt sie (immer ohne die Kautschukröhren). Das Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre kann sofort wieder benutzt werden.

Hat man viele Verbrennungen hinter einander auszuführen, so empfiehlt es sich, ein an beiden Seiten offenes Verbrennungsrohr anzuwenden, das man zu $^2/_3$ mit gekörntem Kupferoxyd zwischen Stopfen von Asbest oder Platindrahtnetz (Löwe, *Fr.* 9, 218), anfüllt. Vor der Analyse, während die Absorptionsapparate gewogen werden, erhitzt man die Kupferoxydschicht zum Glühen und leitet trockene Luft hindurch. Dann fügt man die Absorptionsapparate an und schiebt die im Schiffchen befindliche Substanz in das Verbrennungsrohr. Die Verbrennung wird in einem stetig unterhaltenen Luftstrome ausgeführt. Zuletzt leitet man Sauerstoff und dann wieder Luft durch. Das Rohr ist nun wieder zu einer Analyse völlig hergerichtet. Man nimmt das Schiffchen heraus und führt eine neue Portion Substanz in das Verbrennungsrohr ein. Verbrennungen im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd: Glaser, *A. Spl.* 7, 215.

Enthält die Substanz aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, noch andere Elemente, so erleidet das gewöhnliche Verfahren der Elementaranalyse einige Aenderungen. Sind nämlich Chlor, Brom oder Jod vorhanden, so können sehr leicht Antheile dieser Metalloïde in das Chlorcalciumrohr und in den Kaliapparat gelangen. Man vermeidet diese Fehlerquelle durch Einschieben einer Spirale aus Silberblech oder dickem Draht in das vordere Ende (in der Nähe des gewogenen Chlorcalciumrohres) der Verbrennungsröhre. Die Silberspirale kann wiederholt benutzt werden; ist sie zu sehr mit Haloïdsilber bedeckt, so glühe man sie im Wasserstoffstrome aus. (Viel weniger bequem ist es, die Absorption des freien Chlors u. s. w. durch eine eingeschobene Kupferspirale oder Kupferblech zu bewirken. Man darf diese Spirale während der Verbrennung nicht zu heifs halten, da sonst Chlorkupfer u. s. w. in das Chlorcalciumrohr sublimirt.

Enthält die Substanz Stickstoff (namentlich in der Form von NO oder NO_2), so treten bei der Verbrennung salpetrige Dämpfe auf, die zum Theil im Chlorcalciumrohr condensirt, zum Theil von der Kalilauge absorbirt werden. Um dies zu vermeiden, schiebt man in das vordere Ende der Verbrennungsröhre Kupferspiralen oder Kupferblech ein und erhitzt dieses während der ganzen Verbrennung zum Glühen. Dadurch werden alle Stickstoffoxyde zerlegt. Sehr wirksam ist zu diesem Zweck ein durch Glühen von körnigem Kupferoxyd im Wasserstoffstrome bereitetes Kupfer. Dasselbe hält aber hartnäckig Wasserstoff zurück und muss daher vor der Anwendung scharf erhitzt werden, sonst fällt die Wasserstoffbestimmung zu hoch aus.

Enthält die Substanz Schwefel (oder *Selen, Tellur*), so kann während der Analyse schweflige Säure in die Absorptionsapparate gelangen. Man verbrennt dann die Substanz nicht mit Kupferoxyd, sondern mit Bleichromat. Letzteres, in bekannter Weise durch Fällen von Bleizucker mit Kaliumbichromat bereitet, wird vorsichtig im hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse sofort in eine mit Wasser gefüllte Kupferschale ausgegossen. Das erstarrte Bleichromat ist nun sehr spröde geworden und lässt sich, nach dem Filtriren und Trocknen, leicht pulvern. Dem gepulverten Bleichromat mengt man $^1/_{10}$ seines Gewichtes geschmolzenes und gepulvertes Kaliumbichromat (Mayer, *A.* 95, 204) bei. Von dieser Mischung bringt man zunächst etwas in das Verbrennungsrohr, führt dann die Substanz ein und füllt das Rohr mit dem Chromatgemisch an. Man klopft dann das Rohr etwas auf, um über dem Chromat eine Rinne zu bilden, durch welche die Verbrennungsprodukte entweichen können. Die Verbrennung wird wie gewöhnlich ausgeführt; aller Schwefel bleibt im Verbrennungsrohr als nicht flüchtiges Bleisulfat.

Die Verbrennungen mit Bleichromat erfolgen leicht und vollständig, auch besitzt dieser Körper vor dem Kupferoxyde den Vortheil nicht hygroskopisch zu sein. Die Wasserstoffbestimmungen fallen daher genau aus. Gegen das Ende der Verbrennung schmilzt das Bleichromat meist infolge der steigenden Hitze und greift dadurch das Glas so an, dass die Verbrennungsröhre beim Erkalten fast regelmäfsig springt. (Bei

Anwendung von Kupferoxyd kann ein und dasselbe Verbrennungsrohr zu mehreren Analysen dienen). Um das gebrauchte Bleichromat wieder benutzen zu können, befeuchtet man es, nach dem Pulvern, mit conc. Salpetersäure und glüht es durch, so lange noch salpetrige Dämpfe entweichen. Hierdurch wird das bei der Verbrennung gebildete Chromoxyd wieder zu Chromsäure oxydirt (VOHL, *A.* 106, 128).

Stickstoff- und schwefelhaltige Substanzen kann man auch in der Art analysiren, dass man sie in einem beiderseitig offenen Rohre mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrennt. Nur füllt man das vordere Ende der Verbrennungsröhre — 5 cm weit — mit Bleisuperoxyd und lässt diesen Antheil der Röhre aus dem Verbrennungsofen hervorragen. Dieser Theil des Rohres wird während der Verbrennung durch ein Luftbad auf 180—200° erhitzt, damit sich daselbst kein Wasser condensiren kann. Ist das Verbrennungsrohr mit Sauerstoff gefüllt, so schreitet man zur Analyse und unterhält fortwährend einen Ueberschuss von Sauerstoff im Verbrennungsrohre. Dadurch werden alle Stickstoffoxyde in NO_2 verwandelt und vom Bleisuperoxyd zurückgehalten (KOPFER, *Fr.* 17, 1). Aber auch der Schwefel bleibt als Bleisulfat beim Bleisuperoxyd.

Enthält die Substanz Alkalien oder Erden (namentlich Baryt oder Strontian), so bleibt bei der Verbrennung ein Theil des Kohlenstoffes, im Rohr, als Carbonat zurück. Man verfährt dann wie bei schwefelhaltigen Substanzen, d. h. man verbrennt mit dem Gemisch von 10 Thln. Bleichromat und 1 Thl. Kaliumbichromat. Bei Glühhitze treibt die Chromsäure (im $K_2Cr_2O_7$) die Kohlensäure aus, und die Kohlenstoffbestimmungen fallen richtig aus.

Körper, die beim Anheizen verpuffen, können nicht im Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt werden. Man verbrennt dieselben mit pulverigem Kupferoxyd (oder auch $PbCrO_4$). Nachdem etwas Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr eingeführt worden ist, schüttet man (aus einer gewogenen Röhre) die (feste) Substanz ein, füllt das Verbrennungsrohr mit pulverigem Kupferoxyd und mischt die Substanz mit dem Kupferoxyde durch Umrühren mit einem Kupferdrahte, dessen Ende korkzieherartig gedreht ist, oder man mischt die Substanz mit dem Kupferoxyde in einer trockenen Porzellanreibschale und schüttet das Gemenge durch einen Kupfertrichter in das Verbrennungsrohr. Pistill und Reibschale werden mit Kupferoxyd nachgespült. Sehr explosive Substanzen (z. B. Nitroglycerin) lassen sich nur durch Verbrennen in einer luftleeren Röhre gefahrlos analysiren (s. gleichzeitige Bestimmung von Kohlen-, Wasser- und Stickstoff. S. 9).

Sehr schwer verbrennliche Körper (namentlich stickstoff-, schwefel- und chlorhaltige) verbrennt man am besten im offenen Rohre im Sauerstoffstrome. Man verfährt wie bei der Analyse von stickstoffhaltigen Substanzen angegeben (nach KOPFER, s. oben). Zweckmäßig ist es dabei, die Substanz im Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat zu überstreuen (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 80).

Ein anderes Princip der organischen Analyse beruht auf der Verbrennung der Substanz (es genügen 10—12 mg) mit einer gewogenen Menge (60—70 mg) Kaliumchlorat in einer luftleer gepumpten Röhre (SCHULZE, *Fr.* 5, 269). Letztere wird in eine eiserne Röhre gelegt, die man 20 Minuten lang zum schwachen Glühen erhitzt. Dann öffnet man das Verbrennungsrohr unter Quecksilber, führt die Verbrennungsprodukte in ein getheiltes Rohr über, misst das Gesammtgasvolumen und bestimmt hierauf die Kohlensäure durch Absorption mit Kali. Aus dem Gewicht des Kaliumchlorates berechnet sich die Menge des angewandten Sauerstoffes, und da 1 Vol. Kohlensäure auch 1 Vol. Sauerstoff enthält, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge Sauerstoff, welche zum Verbrennen des Wasserstoffes in der Substanz verbraucht wurde. Man bestimmt also durch diese Art der Verbrennung den Kohlenstoff und Wasserstoff in der Substanz. Enthält letztere noch Stickstoff und ist man gewiss, dass am Ende der Verbrennung aller Stickstoff frei (und nicht an Sauerstoff gebunden) in der Röhre vorhanden ist, so braucht man nur, nach Absorption der Kohlensäure, auch noch den Sauerstoff (etwa durch pyrogallussaures Alkali) zu absorbiren, um als Rest den Stickstoff zu erhalten. Dann hätte man in einer Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt.

Etwas abweichend verfährt FRERICHS (*B.* 10, 26). Er erhitzt die Substanz (höchstens 0,1 g) mit einer gewogenen Menge (4—5 g) Quecksilberoxyd in einer luftleer gepumpten Röhre einige Stunden lang zur schwachen Rothgluth. Dann verbindet er das Verbrennungsrohr mit einem (gewogenen) Phosphorsäurerohr und führt vermittelst einer Quecksilberpumpe die Verbrennungsgase (CO_2, H_2O und N) in ein Eudiometer über. Das Wasser bleibt im Phosphorsäurerohr und wird gewogen. Die Kohlensäure absorbirt man durch Kali und erhält als Rückstand den Stickstoff. Das Verbrennungsrohr wird endlich stark geglüht und aller Sauerstoff mit der Quecksilberpumpe in das getheilte Rohr übergeführt und gemessen. Es soll auf diese Weise möglich sein, in einer Analyse vier Elemente (C, H, N und O) zu bestimmen.

Bestimmung des Stickstoffes. 1. Volumetrische (absolute) Bestimmung nach DUMAS. Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. Das Verfahren beruht auf der Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd, wobei die Verbrennungsprodukte über Kalilauge aufgefangen werden. Hier wird die Kohlensäure verschluckt, und es bleibt nur Stickstoff übrig. Vorher muss natürlich alle Luft aus dem Verbrennungsrohr entfernt werden.

In ein etwa 70 cm langes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr bringt man zunächst eine 12—15 cm lange Schicht von fein gepulvertem und scharf getrocknetem Magnesit ($MgCO_3$) und darauf einen Pfropf von ausgeglühtem Asbest. Hierauf folgt eine 5 cm lange Schicht Kupferoxyd*, dann das innige Gemenge der Substanz mit pulverigem Kupferoxyd, hierauf wieder Kupferoxyd und endlich eine etwa 20 cm lange Schicht von reinem, metallischem Kupfer (am besten durch Wasserstoff reducirtes körniges Kupferoxyd oder oxydirte und dann reducirte Drehspäne u. s. w.).

Man erhitzt anfangs nur den Magnesit und fängt von Zeit zu Zeit Proben des entweichenden Gases in einer Proberöhre über Quecksilber auf. Wird durch in das Proberohr eingeführte Kalilauge alles Gas absorbirt, so ist alle Luft aus dem Apparate verdrängt und man schreitet zur Verbrennung. Zu diesem Zwecke lässt man den Magnesit langsam erkalten und erhitzt sofort die Kupferoxydschichten b und d, sowie das Kupfer e. Nun wird auch das Gemenge von Substanz und Kupferoxyd, von d nach c schreitend,

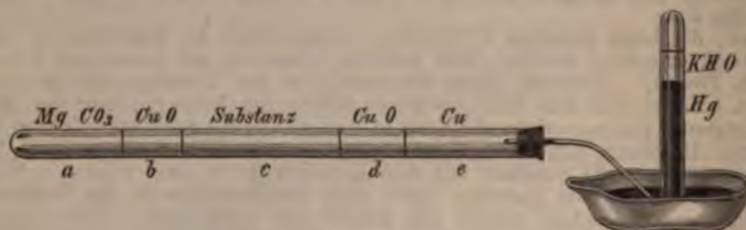


Fig. 11.

erhitzt. Die entweichenden Gase fängt man in einer getheilten und mit Quecksilber gefüllten Röhre, in welche man zuvor etwa 25 ccm Kalilauge (1 Thl. KHO, 2 Thl. H_2O) gebracht hat, auf. Das getheilte Rohr steht in einer mit Quecksilber gefüllten Porzellanschale oder Mörser. Ist die Verbrennung beendet, so erhitzt man wiederum den Magnesit zum Glühen und treibt durch die entwickelte Kohlensäure den Rest von Stickstoff aus dem Verbrennungsrohr in das getheilte Rohr. Nach einigem Stehen und wiederholtem Schütteln (um die Absorption der letzten Spuren CO_2 zu beschleunigen) hebt man das getheilte Rohr aus dem Quecksilber heraus und taucht es in einen grofsen, mit Wasser gefüllten Cylinder. Dadurch fliefst natürlich sofort alles Quecksilber aus der Röhre, und auch die Kalilauge wird rasch durch Wasser ersetzt. Man taucht die getheilte Röhre so tief in den Cylinder, dass das Wasser in der Röhre und aufserhalb derselben auf gleicher Höhe steht, liest das Gasvolumen ab und notirt zugleich die Temperatur des Gases (d. h. des Wassers im Cylinder) und den Barometerstand.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffes ergiebt sich aus der Formel:

$$p = \frac{v \cdot (B - w) \cdot 0{,}001256}{(1 + 0{,}00366 \cdot t) \cdot 760}$$

wo v = das abgelesene Volumen des Stickstoffes bedeutet,
B = der Barometerstand,
w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t,
0,001256 = das Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mg.

In dieser Formel ist

$$\frac{0{,}001256}{(1 + 0{,}00366 \cdot t) \cdot 760}$$

ein nur von der Temperatur abhängiger Ausdruck. Um die Berechnung der Resultate zu vereinfachen, hat daher BROWN (Z. 1865, 690) eine Tabelle geliefert, welche die Werthe dieses Ausdruckes für verschiedene Temperaturen enthält. — Noch zweckmäfsiger sind die von Prof. HÜBNER in Göttingen veröffentlichten Tabellen, welche sofort das Ge-

* Man verwende kein durch Glühen von Kupfernitrat bereitetes Kupferoxyd, sondern stelle Letzteres durch Glühen von Kupferdraht im Luftstrome dar.

wicht von 1 ccm feuchten Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Druck angeben.

Die Stickstoffbestimmungen nach DUMAS fallen meist um $^1/_4$—$^1/_2$ % zu hoch aus, weil es nicht gelingt, alle Luft durch die Kohlensäure zu verdrängen, das durch Wasserstoff reducirte Kupfer hartnäckig Wasserstoff zurückhält, und dem Stickstoff zuweilen etwas Stickoxyd beigemengt ist. Der durch das Stickoxyd bewirkte Fehler lässt sich eliminiren (FRANKLAND, ARMSTRONG, *Fr.* 8, 490 und THUDICHUM, WANKLYN, *Fr.* 9, 270).

Statt Magnesit wenden THUDICHUM und WANKLYN ein Gemenge von scharf getrockneter (resp. geschmolzener und gepulverter) Soda und Kaliumbichromat an. Dieses Gemisch entwickelt beim Glühen sehr reine Kohlensäure und es soll damit gelingen, alle Luft zu verdrängen. KREUSLER (*Fr.* 12, 357) erhielt bei den Stickstoffbestimmungen nach DUMAS ein Plus von 0,65 ccm Luft bei 16,6° und 752 mm. ABESSER (*Fr.* 12, 448) beobachtete den constanten Fehler zu 0,9 ccm Luft bei 0° und 760 mm. Weit rascher und vollständiger erfolgte die Entfernung der Luft aus dem Verbrennungsrohr unter Anwendung der Quecksilberpumpe (FRANKLAND, *Fr.* 8, 489; GIBBS, *Fr.* 11, 206). Der in der Röhre verbleibende Stickstoff wird am Ende der Verbrennung ebenfalls durch die Quecksilberpumpe in das Sammelrohr übergeführt. Sehr empfehlenswerth ist zu diesem Zwecke das von HEMPEL (*Fr.* 17, 409) ausgearbeitete Verfahren, welches eine **gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff** gestattet.

Eine enge Verbrennungsröhre wird bei g zu einem Röhrchen ausgezogen und nach dem Reinigen und Trocknen bei g durch einen Pfropf aus langfaserigem Asbest verschlossen. Von g bis h folgt eine 5—8 cm lange Schicht Kupferpulver (erhalten durch Reduction von grobkörnigem, gesiebtem Kupferoxyd mit Wasserstoff, den man durch Kaliumhypermanganatlösung streichen lässt). Dann kommt Kupferoxyd (h—i), hierauf das Gemisch von Kupferoxyd und Substanz (i—k), wieder Kupferoxyd (k—l), bei l ein Asbestpfropf und endlich ein Platinschiffchen mit 0,5 g vorher geschmolzenen Kaliumchlorats. Das Verbrennungsrohr wird nun bei m bajonnetförmig ausgezogen und zugeschmolzen. Das Ende g der Verbrennungsröhre verbindet man mit dem U-förmigen Chlorcalciumrohr a (Fig. 13), in dessen Kugelansatze sich einige Tropfen Quecksilber befinden. Zur Absorption der Kohlensäure dient das mit Natronkalk gefüllte U-Rohr b (Fig. 13), welches mit einer TÖPLER'schen Quecksilberpumpe verbunden wird.



Fig. 12.



Fig. 13.

Vor Beginn der Verbrennung legt man das Chlorcalciumrohr horizontal, damit das Quecksilber in die Kugeln fliesst, und pumpt den Apparat leer. Hierauf wird das Kaliumchlorat erhitzt, und wenn dessen Zersetzung beendet ist, das Rohr wieder leer gepumpt. Nun stellt man das Chlorcalciumrohr senkrecht und schreitet zur Verbrennung, nach deren Beendigung aller Stickstoff aus dem Verbrennungsrohr gepumpt und in ein getheiltes Rohr übergeführt wird. Dann verbindet man das Ende m der Verbrennnungsröhre mit dem Sauerstoffgasometer, leitet reinen Sauerstoff in das Rohr und verdrängt endlich den in den Apparaten befindlichen Sauerstoff durch Luft. Die Absorptionsapparate für H_2O und CO_2 werden abgenommen und gewogen.

Man hat es nach HEMPEL's Verfahren in seiner Gewalt, die Verbrennung unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck auszuführen, und kann daher auch explosive Stoffe (Nitroglycerin u. s. w.) gefahrlos analysiren. Man führt in letzterem Falle die Verbrennung im luftverdünnten Raume aus. Unbedingt erforderlich ist es, ein gasfreies Kupfer anzuwenden. Nach HEMPEL soll man über das frisch reducirte, noch glühende Kupfer (bei 15 cm langer Schicht) 1—1$^1/_2$ l trockene Luft leiten und dasselbe im langsamen Luftstrome erkalten lassen. (Nach den von mir ausgeführten Analysen fiel der Stickstoffgehalt stets etwas zu hoch aus. Genaue Zahlen erhielt ich, als ich die Röhre mit dem reducirten Kupfer mit der TÖPLER'schen Pumpe verband und das Kupfer im Vacuum durchglühte und im Vacuum erkalten liefs (BEILSTEIN).

Sehr bequem ist die Bestimmung des Stickstoffes nach DUMAS, ohne Anwendung von Quecksilber. Man braucht dazu den Apparat von ZULKOWSKY (*A.* 182, 296; *B.* 11, 1099), der aus 2 durch einen Kautschukschlauch mit einander verbundenen Röhren besteht, denen die eine (A, Fig. 14) graduirt ist. Jede Röhre enthält eine durch einen Quetschhahn verschliefsbare Abflussröhre. Die Röhre A wird mit dem Verbrennungsrohr verbunden

dazwischen aber ein etwas Quecksilber enthaltendes Kugelrohr eingeschaltet. Die Verbrennungsröhre wird in bekannter Weise mit Magnesit, Kupferoxyd, Substanz, Kupfer etc. beschickt und mit A verbunden. Dann kehrt man A nach unten (s. Fig. 15), giefst Kalilauge bis nach c, und erhitzt den Magnesit. Hierbei ist natürlich der Quetschhahn c offen und c_1 geschlossen. Von Zeit zu Zeit stellt man A aufrecht und prüft, ob das entwickelte Gas vollständig von der Kalilauge absorbirt wird. Ist letzteres der Fall, so schreitet man zur Verbrennung und treibt am Schlusse allen Stickstoff durch erneutes Erhitzen des Magnesites in das getheilte Rohr A. Nun schliefst man den Quetschhahn c, entfernt den Apparat vom Verbrennungsrohr, lässt ihn eine constante Temperatur annehmen und bringt durch Oeffnen des Quetschhahnes c_1, oder durch Eingiefsen von Kalilauge in B die Lauge in beiden Röhren auf das gleiche Niveau. Das Volumen des Stickstoffes wird unmittelbar abgelesen.*

2. **Bestimmung des Stickstoffes als Ammoniak.** (Verfahren von WILL und VARRENTRAPP, *A.* 39, 257). Nach WÖHLER's Beobachtung entwickeln viele organische Stickstoffverbindungen beim Glühen mit Natronkalk ihren sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak. Letzteres wird in einer Säure aufgefangen und volumetrisch oder dem Gewichte nach bestimmt.

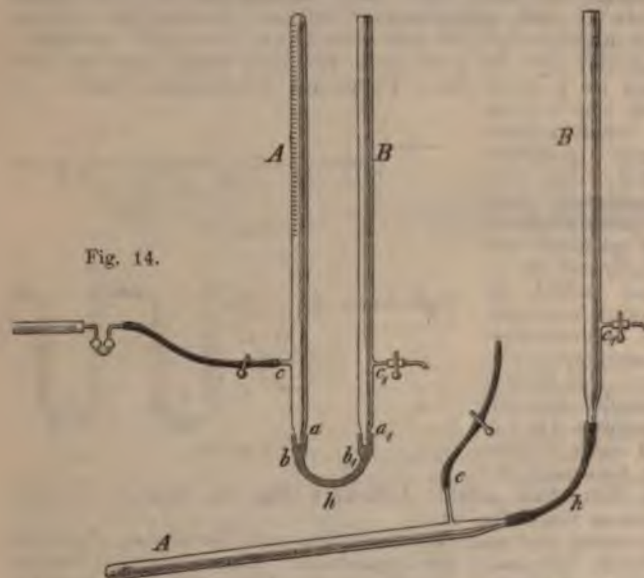


Fig. 15.

Diejenigen Körper, welche den Stickstoff zum Theil an Sauerstoff gebunden enthalten (Nitroso-, Nitrokörper, ebenso Azo- und Diazoverbindungen) entwickeln beim Glühen mit Natronkalk entweder gar kein Ammoniak, oder der Stickstoff tritt nur zum Theil in dieser Form auf. Wieder andere Stickstoffkörper entlassen bei dieser Reaktion ihren Stickstoff in der Form von Basen; Indigo z. B. giebt beim Glühen mit Natronkalk Anilin.

Das WILL-VARRENTRAPP'sche Verfahren ist daher nicht allgemein anwendbar. Es ist aber bequem, rasch ausführbar und dient jetzt meist zur Bestimmung des Stickstoffes in Albuminaten, bei physiologischen und agrikulturchemischen Analysen.

Unbedingt erforderlich ist ein aus salpeterfreiem Aetznatron bereiteter Natronkalk, weil Nitrate und Nitrite, bei Gegenwart von organischen Substanzen, mit Natronkalk Ammoniak entwickeln (SCHULZE, KREUSLER, *Fr.* 12, 362). Man stellt sich deshalb aus krystallisirter Soda reines Aetznatron dar und giebt auf einen Theil gelöstes Aetznatron (NaOH) zwei Theile CaO. Die Masse wird verdampft, geglüht und der Rückstand gepulvert und gesiebt. Man überzeugt sich, dass beim Glühen des Natronkalkes mit Zucker kein Ammoniak auftritt.

Die Analyse wird nach MAKRIS (*A.* 184, 371) ausgeführt. In ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von 60 cm Länge bringt man 0,3 g Zucker und mischt diesen mit etwa 6 g Natronkalkpulver. Dann folgt eine 12 cm lange Schicht von gekörntem Natronkalk, hierauf 3 cm lang gepulverter Natronkalk, dann die Mischung der Substanz (0,2 g) mit 0,3 g Zucker und Natronkalkpulver und zuletzt wieder gekörnter Natronkalk. Man legt nun einen Asbestpfropfen vor und verbindet das Rohr mit einem Absorptionsgefäfs (Fig. 16), das titrirte Säure (H_2SO_4, HCl) enthält. Zunächst erhitzt man den Natronkalk am vorderen Ende der Röhre zum Dunkelrothglühen, sodann den Natronkalk vor

* Apparat von GROVES, *B.* 13, 1341.

der Substanz und dann die Substanz. Hört die Gasentwickelung auf, so erhitzt man die Mischung von Zucker und Natronkalk, wodurch aufs neue Gase entwickelt werden, welche alles Ammoniak in das Absorptionsgefäfs treiben. Man beendet die Analyse durch Titriren der vorgelegten Säure mit Normal-Alkali, unter Zusatz von Lakmustinctur. Die Resultate fallen genau aus, wenn man die Röhre nicht zum hellen Rothglühen erhitzt, wodurch etwas Ammoniak zerlegt wird. Früher entfernte man das im Rohr verbliebene Ammoniak durch Hindurchleiten von Luft. Hierdurch verbrennt aber ein Theil des Ammoniaks. Nach MAKRIS werden beide Fehler eliminirt.

Zuweilen treten beim Glühen der Substanz mit Natronkalk so viel brenzliche Produkte auf, dass eine Titration unter Zusatz von Lakmustinctur unmöglich ist. Man benutzt dann zum Titriren schwache Barytlösung und prüft die Reaction der Flüssigkeit durch empfindliches Lakmuspapier. Oder man benutzt als Indikator Fluoresceïn (KRÜGER, *B.* 9, 1572), weil hierbei der Neutralisationspunkt nicht durch einen Farbenübergang erkannt wird, sondern durch das Verschwinden der Fluorescenz. Freie Säuren vernichten die Fluorescenz des Fluoresceïns, Akalien stellen sie jedoch wieder her.



Fig. 16.



Fig. 17.

Nach dem ursprünglichen Verfahren von WILL und VARRENTRAPP wird das gebildete Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen und durch Fällen mit Platinchlorid als Platinsalmiak bestimmt. Zur Aufnahme der Salzsäure dient der Apparat Fig. 17.

Bestimmung des Sauerstoffes. Der Sauerstoff wird meist aus dem Verlust bei der Analyse berechnet. Enthält ein Körper viele Elemente, deren Bestimmung jedesmal einen Fehler einschliefst, so bleibt für den Sauerstoff gewöhnlich ein Procentsatz übrig, der sich sehr weit von der berechneten Zahl entfernt. Eine handliche Methode zur direkten Bestimmung des Sauerstoffes wäre daher sehr erwünscht. Bei natürlich vorkommenden, complicirt zusammengesetzten, Körpern könnte man dadurch viel rascher zur Ermittelung der wahren Zusammensetzung gelangen, als durch das blofse Bestimmen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Im letzteren Falle lassen sich verschiedene Formeln berechnen, welche den Analysen gleich gut entsprechen, da sich erhebliche Differenzen in den Formeln meist nur für den Sauerstoff ergeben. Würde nun dieses Element mit bestimmt worden sein, so hätte man die Wahl zwischen einer sehr viel beschränkteren Zahl von Formeln.



Fig. 18.

1. Verfahren von BAUMHAUER. Es ist dies bis jetzt das einfachste Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffes. Man verbrennt danach die Substanz mit Kupferoxyd in einem Strome von Stickstoff.

In ein 70—80 cm langes, beiderseits offenes Verbrennungsrohr (Fig. 18) bringt man eine 20 cm lange Schicht von Kupferspänen (z). Dann folgen 20 cm lang Porzellanstückchen (x), hierauf 25 cm lang körniges Kupferoxyd (c), 5 cm von letzterem entfernt befindet sich das Schiffchen e mit der Substanz und 6—7 cm entfernt von e das Schiffchen a mit einer gewogenen Menge Silberjodat ($AgJO_3$). Das Ende g verbindet man mit den Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure, b wird mit dem Stickstoffgasometer verbunden.

Nun leitet man trocknen und reinen Stickstoff durch das Rohr, wägt die Absorptionsapparate, sobald sie mit Stickstoff gefüllt sind, und vollführt die Verbrennung unter fortwährendem Durchleiten von Stickstoff. Zum Schluss wird das Silberjodat erhitzt und dadurch alle kohligen Antheile verbrannt, sowie das reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt. Der überflüssige Sauerstoff wird von der glühenden Kupferschicht z absorbirt. Die Absorptionsapparate werden gewogen und dadurch der Kohlenstoff- und Wasserstoff

der Substanz ermittelt. Hierauf fügt man in z ein gewogenes Chlorcalciumrohr ein, entfernt das Feuer vom ganzen Rohre, mit Ausnahme der Kupferschicht z, und leitet Wasserstoff durch das Rohr. Hierdurch wird der vom Kupfer aufgenommene Sauerstoff als Wasser in das Chlorcalciumrohr übergeführt und gewogen. Aus den erhaltenen Mengen Kohlensäure und Wasser berechnet man den darin enthaltenen Sauerstoff. Andererseits kannte man die Sauerstoffmenge im angewandten Silberjodat, und aus der Differenz beider Zahlen ergiebt sich der Sauerstoffgehalt der Substanz.

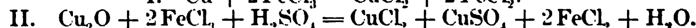
Indem BAUMHAUER die Absorptionsapparate für H_2O und CO_2 mit einem getheilten und theilweise mit Quecksilber gefüllten Rohre verband, vermochte er in einer Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu bestimmen. Hierbei wurde nicht während der Verbrennung Stickstoff durch den Apparat geleitet, sondern der Apparat nur einmal mit Stickstoff gefüllt und dessen Volumen vor und nach der Verbrennung bestimmt.

2. Verfahren von LADENBURG. Die Substanz wird mit concentrirter Schwefelsäure und einer gewogenen Menge Silberjodat im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Nach beendeter Reaction wägt man das ganze Rohr, lässt die Spitze in der Flamme sich aufblasen, pumpt die Röhre leer und wägt abermals. Die Differenz giebt die Menge der gebildeten Kohlensäure (A). Nun wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, Jodkalium zugegeben und dadurch die überschüssige Jodsäure zerlegt. Es scheidet sich Jod aus, das man in bekannter Weise titrirt. Man erführt dadurch, wie viel Sauerstoff (O) zur Verbrennung der Substanz (S) erforderlich war.

3. Verfahren von STROMEYER (*A.* 117, 247). Man mischt die Substanz (etwa 0,2 g) mit einem Gemenge von 2 Thln. Kupferoxyd (etwa 3 g) und 1 Thl. Soda (1,5 g), bringt das Gemenge in ein an einem Ende zugeschmolzenes Rohr und fügt noch (3 g) gekörntes Kupferoxyd hinzu. Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes mit einer fein ausgezogenen, offenen Glasröhre und erhitzt sie wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse. Wenn die ganze Röhre glüht, schmilzt man das ausgezogene Röhrchen zu, lässt erkalten und bringt den ganzen Röhreninhalt in eine saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (mit 8 % Eisenoxyd). Das gebildete Eisenoxydul wird mit Chamäleonlösung titrirt und dadurch der zur Oxydation der Substanz erforderliche Sauerstoff bestimmt. Es ist gleichgültig ob bei der Verbrennung das Kupferoxyd zu Kupfer oder blofs zu Kupferoxydul reducirt worden ist.



$$\text{I.}\quad Cu + 2FeCl_3 = CuCl_2 + 2FeCl_2.$$



$$\text{II.}\quad Cu_2O + 2FeCl_3 + H_2SO_4 = CuCl_2 + CuSO_4 + 2FeCl_2 + H_2O.$$

Jedesmal entsprechen $2FeCl_2$ resp. $2FeO$ einem Atom Sauerstoffe.

Durch eine besondere Analyse bestimmt man die bei der Verbrennung der Substanz gebildeten Mengen Wasser und Kohlensäure, addirt die darin enthaltenen Mengen Sauerstoff und zieht für je 2 Atome Eisenoxydul 1 Atom Sauerstoff ab. Die Differenz ergiebt die in der Substanz enthaltene Menge Sauerstoff.

4. Verfahren von A. MITSCHERLICH zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor (*Fr.* 15, 371). — Die Substanz wird mit Quecksilberoxyd verbrannt und die gebildete Kohlensäure und das Wasser wie gewöhnlich aufgefangen und gewogen. Dann wägt man das reducirte Quecksilber und erfährt dadurch die zur Verbrennung der Substanz erforderliche Menge Sauerstoff. Chlor, Brom, Schwefel und Phosphor bleiben in der Verbrennungsröhre, in der Form von $HgCl_2$, Sulfat, Metaphosphat etc. und werden besonders bestimmt. Der Stickstoff entweicht als solcher und in der Form von Stickoxyd. Der Stickstoff wird dem Volumen nach bestimmt. Das Stickoxyd wird in einem Kaliapparate, der mit einer Lösung von CrO_3 in Schwefelsäure gefüllt ist, aufgefangen und gewogen.

CARIUS' Verfahren zur Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Phosphor in organischen Substanzen. Ehe wir die zur Bestimmung der Haloïde etc. einzeln anwendbaren Methoden beschreiben, sei es gestattet, eine Methode von allgemeinster Anwendbarkeit voranzustellen. Dieselbe ist rasch und leicht ausführbar, erfordert ein Minimum an Reagenzien und giebt sehr scharfe Resultate (CARIUS, *B.* 3, 697 und *A.* 136, 129).

Das Verfahren von CARIUS beruht auf der Oxydation der organischen Substanzen durch concentrirte Salpetersäure. Man wendet eine chlor- und schwefelsäurefreie Säure vom spec. Gew. = 1,5 an, wie man sie durch gelindes Erwärmen im offenen Kolben von rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erhält. Man wendet anderthalb bis zweimal mehr Säure an, als zur völligen Verbrennung der Substanz nöthig ist, unter der Voraussetzung, dass jedes Molekül Salpetersäure nur 1 Atom Sauerstoff abgiebt (auf 0,2—0,3 g Substanz genügen 2—4 g Säure). Die Substanz und die Säure kommen in ein Rohr aus Kaliglas, das einen inneren Durchmesser von 13—14 mm und eine Wand-

stärke von 1,5—2 mm besitzt. Der Rauminhalt der Röhre beträgt 45—50 ccm. Nach dem Füllen wird die Röhre zu einer capillaren Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Bei Körpern der Fettsäurereihe genügt ein Erhitzen auf 150—200°; aromatische Verbindungen müssen auf 250—260° und Sulfonsäuren stets auf 260—300° erhitzt werden. Die Dauer der Erhitzung beträgt $1\frac{1}{2}$ Stunden. Entwickelt sich sehr viel Kohlensäure bei der Oxydation, so erhitze man bei niederer Temperatur und lasse, nach dem Erkalten, die Spitze der Röhre sich in der Flamme aufblasen. Sind die Gase ausgetreten, so schmilzt man die Röhre zu und erhitzt nun stärker. Beim erneuten Oeffnen überzeugt man sich, ob wieder Gase gebildet worden sind. Man kann auf diese Weise sehr leicht prüfen, ob die Oxydation der Substanz eine vollständige ist. Nach beendetem Erhitzen wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und die gebildeten Oxydationsprodukte (H_2SO_4 etc.) in bekannter Weise bestimmt. Handelt es sich um die Bestimmung von Cl, Br oder J, so giebt man in die Röhre gleich etwas mehr als die theoretische Menge festes Silbernitrat. Nach dem Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser wird das gebildete AgCl etc. abfiltrirt.



Fig. 19.

Bestimmung des Schwefels. 1) Nach Carius. Die Oxydation der Substanz wird in oben beschriebener Weise mit Salpetersäure vorgenommen. Den Röhreninhalt verdunstet man, verdünnt den Rückstand mit Wasser und fällt mit Chlorbaryum.

2. Verfahren von Sauer (*Fr.* 12, 32 u. 178). Nach Sauer verbrennt man die Substanz im Sauerstoffstrome und fängt die gebildete schweflige Säure in bromhaltigerSalzsäure auf.

Man benutzt ein 85 cm langes Verbrennungsrohr, (Fig. 19), das bei b bis zu 5 mm eingeengt ist. Die Substanz kommt in das Porzellanschiffchen d. Der Raum von d bis b wird mit geglühtem Asbest angefüllt (Fresenius). In die Vorlage y kommt bromhaltige Salzsäure; sie steht mit einer zweiten Vorlage in Verbindung, in welcher sich sehr verdünnte Salzsäure befindet.

Man beginnt damit die Stelle b stark zu erhitzen, dann leitet man durch x langsam Sauerstoff in die Röhre und durch z sehr langsam Luft und erhitzt die Substanz sehr allmählich. Die Röhre erhitzt man von a nach b fortschreitend und leitet zuletzt durch z Sauerstoff.

Im vorderen Ende (bei c) der Röhre condensirt sich zuweilen Schwefelsäure (Muck, *Fr.* 14, 16), und es empfiehlt sich daher, die Verbrennungsröhre mit Wasser auszuspülen und das Spülwasser in die Vorlage zu giefsen.

3. Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Chlor, Schwefel, Phosphor, Arsen etc. von Brügelmann (*Fr.* 15, 1; 16, 1). Nach diesem Verfahren wird die Substanz ebenfalls im Luftstrome verbrannt, die schweflige Säure aber in Aetzkalk oder Natronkalk aufgefangen.



Fig. 20.

Man benutzt ein etwa 50 cm langes, 12 mm weites Verbrennungsrohr, in das man bei a — 2 cm vom Ende entfernt — ein zusammengebogenes Platinblech einschiebt (Fig. 20). Von a bis b folgt eine 10 cm lange Schicht gekörnten Aetzkalkes. Der übrige Theil der Röhre wird vom Kalk sorgfältig gereinigt. Auf die Kalkschicht kommt eine 5 cm lange Schicht Glasstücke (b c), dann 15—20 cm lang Asbest (c—d) und hierauf die Substanz (e). Die letzten 10—15 cm der Röhre bleiben leer.

Nun leitet man bei f Sauerstoff (100 Ccm in der Minute) durch das Rohr, erhitzt erst die Kalkschicht bei a zum Glühen und rückt mit dem Erhitzen von a nach c hin fort. Dann wird die Substanz erhitzt und schliefslich das ganze Rohr von f nach a fortschreitend. Entwickeln sich beim Erhitzen der Substanz leicht entzündliche oder explosive Dämpfe, so leitet man anfangs Luft durch das Rohr (*Fr.* 16, 2). — Der Röhreninhalt wird in Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Sind gleichzeitig Chlor und Phosphor vorhanden, so fällt man zuerst das Chlor, dann die Schwefelsäure und zuletzt die Phosphorsäure.

Den zur Analyse erforderlichen reinen Aetzkalk bereitet man durch Glühen von Calciumnitrat (*Fr.* 15, 5 und 185).

Bei der Bestimmung von Brom und Jod benutzt man nicht Aetzkalk, sondern Natronkalk, gebildet durch Vermischen von 1 Thl. Natron mit 4 Thln. Kalk.

Verfahren bei der Analyse flüssiger, flüchtiger Körper: *Fr.* 15, 17.

Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen. Dieselbe geschieht ganz wie die Bestimmung des Schwefels. Die gebildete Phosphorsäure wird mit Magnesiasolution, Uranacetat oder Molybdänlösung gefällt.

Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. 1. Nach CARIUS (s. S. 12). Bei wenig flüchtigen Körpern wägt man die Substanz in dickwandigen, offenen Röhrchen ab, die nach beendeter Oxydation leicht herausgenommen werden können. Leichtflüchtige Substanzen bringt man in durch Glasstöpsel verschliefsbare Glasröhrchen (Fig. 21). Bei Jodbestimmungen muss das ausgeschiedene Jodsilber wiederholt mit Wasser ausgekocht werden, da es hartnäckig Silbernitrat zurückhält.



Fig. 21.

2. Durch Glühen mit Aetzkalk in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre. Der Röhreninhalt wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Haloïd durch Silberlösung gefällt. Bei Jodbestimmungen bildet sich in diesem Falle leicht etwas Jodsäure, und man setzt daher der Lösung erst etwas schweflige Säure hinzu und dann das Silbernitrat.

3. Nach BRÜGELMANN durch Glühen der Substanz im Sauerstoffstrome und Auffangen der Haloïde im Natronkalk (S. 13). Auch hier ist natürlich bei Jodbestimmungen der Lösung des Natronkalkes erst etwas schweflige Säure zuzusetzen.

4. Nach E. KOPP (*B.* 8, 769) und KLOBUKOWSKI (*B.* 10, 290). In eine 60 cm lange Röhre von 5—6 cm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke, die an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man die Mischung der Substanz mit geglühtem Eisenoxyd. Die Mischung wird im Porzellanmörser vorgenommen und mit Eisenoxyd nachgespült. Die Länge der Eisenoxydschicht betrage 20—25 cm. Dann folgen 20—25 cm Spiralen von dünnem Claviersaitendraht und endlich poröse Krusten von entwässerten Sodakrystallen.

Erst werden die Eisenspiralen zum Glühen erhitzt, dann das Gemisch von Eisenoxyd und Substanz von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzenen Ende. Die noch heifse Röhre senkt man in einen Cylinder mit Wasser, erhitzt ½ Stunde lang im Wasserbade, filtrirt und fällt, nach dem Ansäuern, mit Silbernitrat.

5. Durch Glühen mit einem Gemenge von 1 Thl. Soda mit 2 Thln. Salpeter (VOLHARD, *A.* 190, 40). In ein 20 cm langes Rohr, das an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man eine 3 cm lange Schicht des vollkommen wasserfreien Gemisches, dann führt man die Substanz ein, spült mit Salzgemisch nach (mengt — bei fester Substanz — mit dem Mischdraht) und füllt die Röhre zu ⅔ mit Salpeter. Das Rohr wird schräg gelegt (unter einem Winkel von 30°), erst der Salpeter erhitzt und dann die Röhre fortschreitend vom offenen zum geschlossenen Ende hin. — Schwer flüchtige Körper erhitzt man mit dem Gemisch im Porzellantiegel.

6. Nach KEKULÉ (*A.* Spl. 1, 340). In vielen organischen Substitutionsprodukten (namentlich substituirten Säuren) lässt sich das Haloïd sehr einfach durch anhaltendes Behandeln der Substanz mit Wasser und Natriumamalgam als Haloïdnatrium in Lösung bringen und daher durch Silberlösung fällen.

Es versteht sich von selbst, dass man bei den Haloïdbestimmungen nicht nöthig hat, das Haloïd mit Silberlösung zu fällen und den Niederschlag zu wägen. Die Haloïde können auch durch Titration bestimmt werden. Das Verfahren von VOLHARD mit Rhodanammonium (*A.* 190, 37) ist hierzu besonders geeignet.

Berechnung der Analysen. — Empirische Formeln. Haben s g Substanz bei der Verbrennung k g Kohlensäure und w g Wasser geliefert, so findet man in Procenten den Gehalt

$$\text{an Kohlenstoff} = \frac{3\,k}{11 \cdot s}$$

$$\text{an Wasserstoff} = \frac{w}{9 \cdot s}\,.$$

Beispiel. 0,300 g Essigsäure gaben 0,440 g CO_2 und 0,1809 g H_2O. Demnach in Procenten:

$$\begin{aligned} C &= 40{,}0 \\ H &= 6{,}7 \\ O\,(\text{Verlust}) &= \underline{53{,}3} \\ & 100{,}0\,. \end{aligned}$$

Um aus diesen Zahlen die empirische Formel zu berechnen, d. h. zu bestimmen, in welchem Atomverhältniss die Elemente mit einander in der Essigsäure verbunden sind, dividirt man jeden Procentgehalt durch das Atomgewicht desselben Elementes. Im Allgemeinen resultiren bei diesen Divisionen Brüche, die man zu eliminiren hat, da die Elemente sich stets nach einfachen Verhältnissen verbinden. Um dieses zu erreichen, dividirt man mit der kleinsten Zahl in die übrigen und erhält dadurch jedenfalls bei einem Elemente die Zahl 1. Werden nun für die übrigen Elemente wieder Brüche erhalten, so hat man die erhaltenen Zahlen mit 2, 3, 4 etc. zu multipliciren, bis nahezu ganze Zahlen resultiren. Für die Essigsäure, in obigem Beispiel, ergiebt sich:

40,0 : 12 = 3,33 für den Kohlenstoff,
6,7 : 1 = 6,70 „ „ Wasserstoff,
53,3 : 16 = 3,33 „ „ Sauerstoff.

Die kleinste Zahl ist 3,33; dividirt man durch dieselbe alle anderen, so erhält man für die Essigsäure der Formel $C_1H_2O_1$, welche mit den Ergebnissen der Analyse genau übereinstimmt:

		In Procenten:
C_1 =	12	40,0
H_2 =	2	6,7
O_1 =	16	53,3
	30	100,0

Die Analyse führt somit für die Essigsäure zur Formel CH_2O. Damit stimmt aber die Zusammensetzung der essigsauren Salze nicht überein. Die Analyse des Silberacetats z. B. ergiebt:

				0,6
C =	14,4 :	12 =	1,2	2
H =	1,8 :	1 =	1,8	3
Ag =	64,6 :	108 =	0,6	1
O =	19,2 :	16 =	1,2	2
	100,0			

Daraus berechnet sich die Formel $C_2H_3O_2Ag$ und also für die Essigsäure $C_2H_4O_2 = 2CH_2O$.

Die organische Analyse führt nur zur Bestimmung des relativen Verhältnisses, in welchem die Atome mit einander verbunden sind. Der rohen Formel CH_2O entspricht nicht bloſs die Essigsäure, sondern auch die Milchsäure und der Traubenzucker, drei total von einander verschiedene Körper. Die wahre empirische Formel, d. h. das Molekulargewicht der Körper ergiebt sich nur aus der Dampfdichte derselben, da nach der AVOGADRO-AMPÈRE'schen Hypothese die Moleküle aller unzersetzt flüchtigen Substanzen in Gasgestalt den gleichen Raum einnehmen. Durch Multiplication der beobachteten Dampfdichte mit dem constanten Factor 28,87 erhält man das Molekulargewicht der Substanz.

Die Essigsäure besitzt eine Dampfdichte = 2,08; daraus folgt das Molekulargewicht $28{,}87 \times 2{,}08 = 60 = 2(CH_2O) = C_2H_4O_2$, ganz wie bei der Analyse des Silberacetats gefunden wurde.

Ist die zu untersuchende Substanz nicht unzersetzt flüchtig (z. B. Milchsäure), so sucht man ein flüchtiges Derivat darzustellen. Für die Milchsäure kann hierbei das Chlorid oder ein Ester benutzt werden, und dann findet man für sie die Formel $C_3H_6O_3 = 3CH_2O$. Gelingt es nicht, aus dem Körper irgend ein flüchtiges Derivat darzustellen (z. B. aus dem Traubenzucker), so bleibt das Molekulargewicht der Substanz unbekannt und die Formel derselben kann nur durch das Studium von Spaltungen und Umsetzungen der Substanz wahrscheinlich gemacht werden. Dies ist der Fall bei vielen natürlich vorkommenden Substanzen, wie z. B. den Kohlehydraten (Zuckerarten), den Glykosiden, sogenannten Bitterstoffen und Alkaloïden. Der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechen eine ganze Reihe in der Natur vorkommender Stoffe: Stärke, Cellulose, Gummi etc. Höchst wahrscheinlich besitzen diese Körper ein verschiedenes Molekulargewicht, und wird daher ihre Zusammensetzung durch $x\,(C_6H_{10}O_5)$ ausgedrückt. Jeder dieser Stoffe hat dann eine andere Formel und daraus erklärt sich die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften.

Bei einer nur einigermaſsen erheblichen Anzahl von Atomen im Molekül einer Verbindung gelingt es nicht einmal, aus der organischen Analyse auch nur die empirische Formel eines Körpers mit Sicherheit zu ermitteln.

So ergab die Analyse einer Reihe von käuflichen Paraffinsorten die mittlere Zusammensetzung:

C =	85,15
H =	14,85
	100,00

Diesen Zahlen entsprechen gleich gut die Formel $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$; $C_{27}H_{56}$ u. a.:

	$C_{21}H_{44}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{23}H_{48}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{26}H_{54}$	$C_{27}H_{56}$
C	85,13	85,16	85,19	85,21	85,23	85,25	85,26
H	14,87	14,84	14,81	14,79	14,77	14,75	14,74
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Selbst die äufsersten Formeln $C_{21}H_{44}$ und $C_{27}H_{56}$ weichen von den gefundenen Zahlen nur um 0,1 % ab, d. h. um eben so viel wie der gewöhnliche Fehler bei Elementaranalysen beträgt.

Bestimmung der Dampfdichte.

Die Dampfdichtebestimmung ist bei organischen Körpern eine nothwendige Ergänzung der Elementaranalyse. Da es sich hierbei um die Ermittelung des Molekulargewichtes handelt, also um relativ grofse Zahlen, so genügt eine annähernde Bestimmung. Die Analyse der Essigsäure liefert das Atomverhältniss $CH_2O = 30$, und dieser Formel entspricht eine Dampfdichte = 1,04. Für $C_2H_4O_2$ ist die Dampfdichte = 2,08, für $C_3H_6O_3 = 3,12$. Wie man sieht, nimmt von einer Formel zur anderen die Dampfdichte so bedeutend zu, dass Fehler selbst bis zu 10 % für chemische Zwecke fast kaum in Betracht kommen. Dies ist der Grund, warum das Verfahren von V. Meyer zur Bestimmung der Dampfdichte fast alle anderen Verfahren in den Laboratorien verdrängt hat. Die Methode ist äufserst bequem und rasch ausführbar, innerhalb weiter Grenzen anwendbar, erfordert sehr wenig Substanz und liefert hinlänglich genaue Resultate. Die anzuwendenden Apparate sind sehr einfach.

1. Verfahren von V. Meyer (*B.* 11, 1867 u. 2253). Nach diesem Verfahren wird eine gewogene Menge Substanz vergast und das Volumen Dampf durch das Luftvolumen bestimmt, welches der Dampf verdrängt.

Der Apparat (Fig. 22a) besteht aus einem cylindrischen Glasgefäfs b von 100 Ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge mit 6 mm lichter Weite angeschmolzen ist, das oben in eine Erweiterung mündet. In einer Höhe von 500 mm ist ein enges Gasentwickelungsrohr a (1 mm

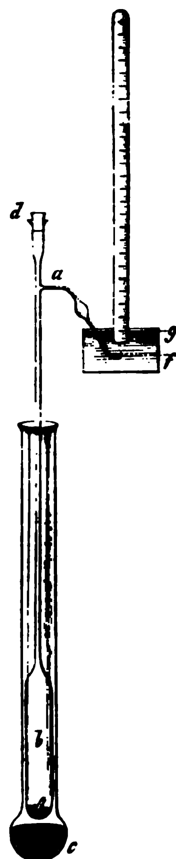


Fig. 22 a.

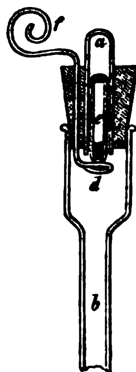


Fig. 22 b.

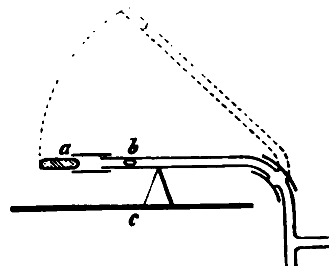
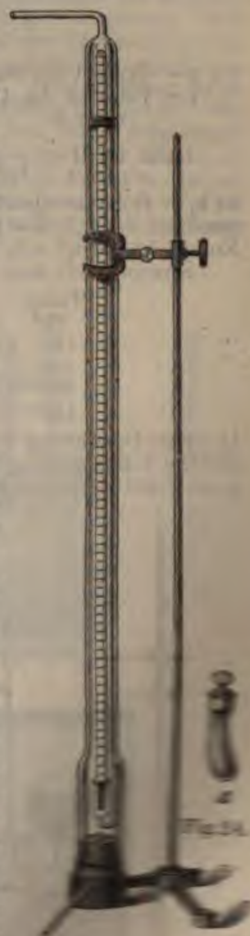


Fig. 22 c.

weit, 140 mm lang) angeschmolzen, das in seinem absteigenden Schenkel eine kleine Erweiterung besitzt. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkte des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäfs in den Glaskolben c eingehängt, dessen Kugel etwa 80 Ccm fasst, und dessen Hals etwa 520 mm Länge und 40 mm Höhe hat. Als Heizflüssigkeiten dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat, Diphenylamin. Sobald Temperaturen über 310° angewendet werden sollen, bedient man sich eines Bades von Blei, und bei sehr hohen Temperaturen (1500—1600°) benutzt man Gefäfse von Porzellan.

In den Boden des Gefäßes b bringt man etwas ausgeglühten Asbest und verstopft die obere Oeffnung durch einen Gummistopfen c (Fig. 22 b), in welchem eine Glasröhre a steckt von genau derselben Weite wie der lange Hals des Dampfdichtegefäßes. Durch den Pfropfen geht ein Eisendraht f, welcher die im Eimerchen e befindliche Substanz stützt. Der Draht ist nicht drehbar, aber durch einen seitlichen Druck auf f kann d zur Seite geschoben werden (L. Meyer, *B.* 13, 991). Man erhitzt nun das cylindrische Gefäß b in passender Weise. Sobald die Temperatur constant geworden ist, entweichen aus a keine Gasblasen mehr. Dann wirft man durch Drücken an f das Eimerchen e mit der Substanz in das Glasgefäß b. Eine andere Vorrichtung zur Einführung der Substanz ist in Fig. 22 c abgebildet. Man schiebt dieselbe durch den Schlauchverschluss *a* zunächst nur bis *b* in eine horizontal liegende Seitenröhre ein, welche durch ein Stück Carton *c* vor aufsteigender Wärme geschützt ist. Dann wartet man bis Wärme, Druck und Wasserniveau ihr vollkommenes Gleichgewicht gefunden haben; wenn nöthig, kann man durch Einschieben des Glasstabes *a* das Wasserniveau genau reguliren. Schließlich lässt man durch Neigen der Röhre *b* die Substanz in das Erhitzungsgefäß einfallen und erhitzt wie angegeben. (J. Piccard, *B.* 13, 1079). Die alsbald austretenden Luftblasen sammelt man über Wasser in einer graduirten Röhre auf und stellt diese, sobald keine Luft mehr übergeht, in einen mit Wasser gefüllten Cylinder, so dass das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohres gleich steht. Man liest das Luftvolumen ab und notirt den Barometerstand und die Temperatur (t) des Wassers. Die Dampfdichte ist



$$D = S \cdot \frac{(1 + 0{,}003665 \cdot t) \cdot 587780}{(B - w) \cdot V}$$

wo S = Gewicht der Substanz
B = der auf 0° reducirte Barometerstand,
w = Tension des Wasserdampfes bei t°,
V = das gemessene Luftvolumen.

Man wendet so viel Substanz an, dass ihr Dampf weniger als 50 ccm beträgt (höchstens 0,1 g). — Bei Substanzen, auf welche der Sauerstoff einwirkt, füllt man das Glasgefäß mit trockenem Stickstoff, welchen man vermittelst einer Glasröhre einführt, die bis auf den Boden von b reicht. (Der Stickstoff hierzu wird durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. $NH_4.NO_3$, 1 Thl. käuflichem $NaNO_2$ und 3 Thl. H_2O bereitet. Man leitet ihn zunächst über eine Schicht glühenden Kupfers.)

2. Verfahren von Gay-Lussac. Nach Gay-Lussac wird eine gewogene Menge Substanz in Dampf verwandelt und das Volumen des Letzteren bestimmt. Durch Division des Gewichtes der Substanz (und also auch des Dampfes) durch das Gewicht eines dem Dampfvolumen gleich großen Volumens Luft erhält man die gesuchte Dampfdichte. Bei dem Verfahren, wie es ursprünglich Gay-Lussac angab, wurde die Substanz in ein mit Quecksilber gefülltes, graduirtes Rohr gebracht, das sich in einem Gefäß mit Quecksilber befand. Das Quecksilber wurde direkt erhitzt, und daher konnte das Verfahren nur bei leichtflüchtigen Körpern benutzt werden. Erst durch die von Hofmann (*B.* 1, 198) eingeführten Verbesserungen ist die Methode zu einer leicht handlichen, gefahrlosen und selbst bei hochsiedenden Körpern verwendbaren geworden.

Eine etwa 1 m lange und 15—20 mm weite, oben geschl[illegible] und calibrirte Glasröhre ist mit Quecksilber gefüllt und in [illegible] Quecksilberwanne umgestülpt. Die getheilte Röhre steckt, [illegible] 30—40 mm weiten und 80—90 cm langen Glasröhre. [illegible] leitungsrohr eingefügt, oben ein Ableitungsrohr ange[illegible] führt man die Dämpfe eines siedenden Körpers ein [illegible] welche die getheilte Röhre erhitzt werden soll.

Die Substanz wird in durch Glasstöpsel [illegible] Inhalt (Fig. 24) gebracht und muss den Raum [illegible] die Substanz in dem getheilten Rohre aufsteig[illegible]

den Körpers in den Raum zwischen beiden Röhren. Dadurch, dass man das Umhüllungsrohr höher oder niedriger stellt, bewirkt man, dass nur die Substanz und eine kleine Schicht des Quecksilbers in der graduirten Röhre erhitzt wird. Hat sich ein constantes Niveau eingestellt, so liest man das Dampfvolumen ab und misst die Quecksilbersäule über der Wanne mit einem Pendelkathetometer. Trägt die graduirte Röhre auch noch eine Millimetertheilung, so ist diese Ablesung leicht auszuführen. Man notirt zugleich die Höhe des Quecksilbers unter dem Korke der Umhüllungsröhre und bestimmt die mittlere Temperatur der Quecksilbersäule, indem man an die Mitte der aus der Wanne herausragenden Quecksilbersäule (vom Niveau des Quecksilbers in der Wanne an bis zu der unteren Oberfläche des Korkes gemessen) ein Thermometer anlegt. Aufserdem liest man das Barometer ab. Die Dampfdichte D ist dann

$$D = \frac{p \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t_1)}{0,00129 \cdot v \cdot H},$$

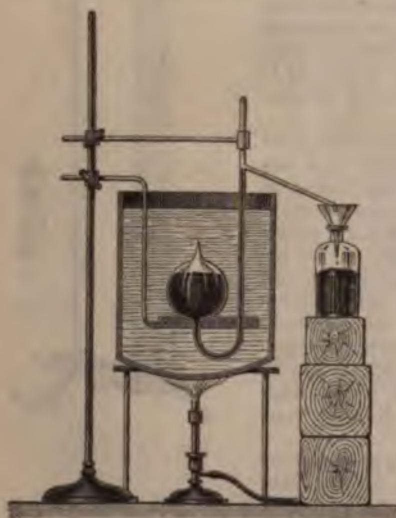
wo p = Gewicht der Substanz,
v = Volumen des Dampfes bei t_1^0 und h mm Barometerstand (von der Zimmertemperatur t).

Dabei ist $H = \frac{h}{1 + 0,00018 \cdot t} - \left(\frac{h_1}{1 + 0,00018 \cdot t_{11}} + \frac{h_{11}}{1 + 0,00018 \cdot t_1} + s\right)$. Hierbei ist h_1 = Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Wanne bis zu der unteren Korkfläche, gemessen bei t_{11}^0, h = Höhe der Quecksilbersäule im Innern des Rohres bis zur unteren Korkfläche bei t_1^0, s = Spannkraft des Quecksilberdampfes.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimetern (nach Regnault).

Temp.	s	Temp.	s	Temp.	s
80°	0,35	180°	11,00	280°	155,17
100°	0,75	200°	19,90	300°	242,15
120°	1,53	220°	34,70	320°	368,73
140°	3,06	240°	58,82	340°	548,35
160°	5,90	260°	96,73		

In dieser Berechnung wird vorausgesetzt, dass die frei herausragende Quecksilbersäule die mittlere Temperatur t_{11}^0 habe, und dass die erhitzte Quecksilbersäule h_{11} überall die Temperatur der siedenden Flüssigkeit t_1^0 besitze. Dies ist nur annähernd richtig, immerhin aber genau genug für die Zwecke der Molekularbestimmung. Will man die Drucksäule bei einer einheitlichen Temperatur bestimmen, so benutzt man die einfache von Hofmann (*B.* 9, 1304) angegebene Vorrichtung.


Fig. 25.

Apparat zur Erzeugung des die Barometerleere umspülenden Dampfstromes: Hofmann, *B.* 9, 1306.

Da getheilte Röhren beim Erhitzen leicht springen, so räth Hofmann, eine cylindrische nicht getheilte Röhre anzuwenden, den Stand des Dampfvolumens durch einen aufgeklebten Papierstreif zu markiren und nachher das Volumen auszumessen. Die Höhe der Quecksilbersäulen werden mit dem Kathetometer gemessen.

Die Vorzüge des Gay-Lussac-Hofmann'schen Verfahrens bestehen darin, dass nur sehr wenig Substanz erforderlich ist, und die Bestimmungen unter erheblich vermindertem Druck vorgenommen werden. Letzterer Umstand erlaubt es in der Mehrzahl der Fälle die Dampfdichte bei Temperaturen zu bestimmen, die sogar unter dem Siedepunkte der Substanz liegen. So konnte Hofmann die Dichte von bei 150° siedenden Körpern im Wasserdampf bestimmen. Durch Anwendung eines $1^1/_4$ m langen Versuchsrohres gelang es Brühl (*B.* 9, 1369), sogar die Dampfdichte eines bei 250° siedenden Körpers bei 100° zu bestimmen.

Modifikation von Hofmann. Statt das Volumen des gebildeten Dampfes direkt zu beobachten, kann man die Substanz in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäße vergasen und aus dem Volumen des verdrängten Quecksilbers das Volumen des Dampfes

ermitteln (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 10). Einen hierzu geeigneten Apparat hat WATTS (*Z.* 1867, 481) beschrieben. Einfacher sind die von V. MEYER (*B.* 9, 1216 und 10, 2068), so wie besonders von GOLDSCHMIEDT und CIAMICIAN (*B.* 10, 641, Fig. 25 und 26) angegebenen Apparate. (Vgl. auch HOFMANN, *B.* 11, 1684; FRERICHS, *A.* 185, 199). Berechnung der Resultate: *B.* 10, 643 und 2071. Bei hoch siedenden Körpern benutzt man als Sperrflüssigkeit WOOD'sches leichtflüssiges Metall.

3. Verfahren von DUMAS. Dem Verfahren von DUMAS liegt das entgegengesetzte Princip zu Grunde wie jenem von GAY-LUSSAC. Nach DUMAS wird ein Gefäſs von bekanntem Rauminhalt mit dem Dampf der Substanz angefüllt und dann dieser Dampf gewogen. DUMAS' Verfahren verlangt viel mehr Substanz als jenes von GAY-LUSSAC und wird daher nur noch selten in der organischen Chemie angewandt. Ein Glasballon mit ausgezogenem Halse wird sorgfältig gereinigt, getrocknet und dann wie in Fig. 27 ausgezogen. Man wägt den Ballon und bestimmt dabei die Temperatur t der Wage und den Barometerstand h. Dann bringt man die Substanz dadurch in den Ballon, dass man denselben erhitzt und seine Spitze in die flüssige oder geschmolzene Substanz eintaucht. Beim Erkalten steigt die Substanz (5—7 g) in den Ballon. Hierauf bringt man den Ballon in ein Oel- oder Paraffinbad und lässt nur die äuſserste Spitze des Ballons aus dem Bade herausragen (Fig. 28). Nun wird der Ballon erhitzt (30—40° über den Siedepunkt der Substanz) wodurch die Substanz ins Kochen kommt und die Luft aus dem Ballon austreibt. Strömt kein Dampf mehr aus der Spitze aus, so wird die Spitze zugeschmolzen und der Ballon gewogen. Beim Zuschmelzen des Ballons beobachtet man die Temperatur t_1° des Bades


Fig. 26.

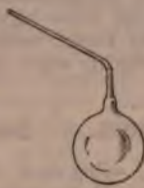

Fig. 27.


Fig. 28.

und den Barometerstand h_1. Den zugeschmolzenen Ballon öffnet man unter Quecksilber. Das Quecksilber füllt den Ballon an, und gieſst man es nachher in einen getheilten Cylinder, so erfährt man den Rauminhalt v des Ballons. Die gefundene Dampfdichte D ist

$$D = \frac{(B_1 - B + p) \cdot (1 + 0{,}00366 \cdot t_1) \cdot 760}{v \cdot 0{,}001293 \cdot h_1},$$

wo B = Gewicht des Ballons bei t° und h mm,
B_1 = Gewicht des Ballons mit Dampf (nach dem Zuschmelzen),
v = Rauminhalt des Ballons,
0,001293 = Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm,
p = Gewicht der Luft im Ballon bei t° und h mm,

$$= \frac{v \cdot 0{,}001293}{1 + 0{,}00366 \cdot t} \cdot \frac{h}{760}$$

In der obigen Berechnung ist die Ausdehnung des Glasballons nicht in Rechnung gebracht. Der Rauminhalt des Ballons wird nämlich bei gewöhnlicher Temperatur (t°) bestimmt, während der Dampf bei der höheren Temperatur t_1 den Ballon erfüllt. Der Fehler, welchen man hierbei begeht, ist ein sehr unbedeutender.

Zur Erleichterung der Berechnung hat BROWN (*Journ. chem. soc.* [2] 4, 72 und 8, 323) Tabellen geliefert, in welchen der Werth von $\frac{0{,}001293}{(1 + 0{,}00366 \cdot t) \cdot 760}$ von Grad zu Grad

berechnet ist. Sollte beim Vergasen der Substanz nicht alle Luft aus dem Ballon vertrieben worden sein, so wird beim nachherigen Oeffnen des Ballons das Quecksilber den Ballon nicht völlig ausfüllen. Es bleibt eine Luftblase zurück, deren Volumen man durch Nachgiefsen von Quecksilber aus einer Burette oder durch Auswägen mit Quecksilber ermitteln kann. Die Dampfdichtebestimmung ist darum nicht verloren. Ist nämlich das Volumen der Luftblase = c bei t_{11}^{0}, so ist die Dampfdichte

$$= \frac{B_1 - B + v \cdot nt - c \cdot nt_{11}}{v - v_1 \cdot n \cdot t_1},$$

wo v = das Volumen der Luftblase im Momente des Zuschmelzens des Kolbens ist, und also

$$v = \frac{c \cdot (1 + 0{,}00366 \cdot t_1) \cdot h_{11}}{(1 + 0{,}00366 \cdot t_{11}) \cdot h_1},$$

$$nt = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00366 \cdot t}.$$

Um das Dumas'sche Verfahren auch bei wenig Substanz (1 g) benutzen zu können, (die hierbei zum Theil wieder gewonnen wird), und um den Dampf nicht unnütz hoch erhitzen zu müssen, verbindet Habermann (*A.* 187, 341) den Ballon, durch ein Kugelrohr, mit einer Wasserstrahlpumpe. Die beim Erhitzen überdestillirende Substanz sammelt sich im Kugelrohr. Beim Zuschmelzen des Ballons notirt man den Stand des Manometers an der Pumpe.

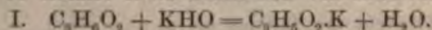
Bei allen Dampfdichtebestimmungen hat man sorgfältig darauf zu achten, dass die Substanz unzersetzt verdampft. Operirt man unter gewöhnlichem Druck, so muss der Dampf weit über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden, sonst fällt die Dampfdichte viel zu hoch aus. Bei niederen Temperaturen verhalten sich die Dämpfe nicht wie Gase und weichen vom Mariotte'schen Gesetz ab. So fand Cahours (*A.* 56, 176) die Dampfdichte der Essigsäure

bei	130°	150°	170°	190°	220°	240°	270°
=	3,105	2,727	2,480	2,378	2,132	2,090	2,088.

Also erst 100° über dem Siedepunkte der Essigsäure blieb die Dampfdichte constant, d. h. bei weiterem Erhitzen dehnte sich der Essigsäuredampf um eben so viel aus wie die Luft, und das Verhältniss ihrer Gewichte blieb unverändert. Weit rascher nähern sich die Dämpfe den Gasen, wenn man den Druck vermindert, daher kann man, nach dem Hofmann'schen Verfahren, die Dampfdichte sogar unterhalb des Siedepunktes der Substanz bestimmen.

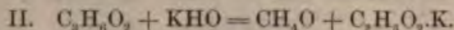
Rationelle Formeln. — Isomerie.

Aus der Elementaranalyse ergiebt sich, selbst nach der Controle durch die Dampfdichtebestimmung, nur die empirische Formel der untersuchten Kohlenstoffverbindung. Um einen Einblick in die Natur derselben zu erhalten, d. h. ihre Bildungsweisen und Spaltungen zu erklären, ist es durchaus erforderlich, die empirische Formel in eine rationelle aufzulösen. Betrachten wir z. B. die 3 organischen Verbindungen, denen Analyse und Dampfdichtebestimmung gemeinsam die Formel $C_3H_6O_2$ zuweisen. Alle 3 sind flüssig und besitzen die gleiche Zusammensetzung, aber schon ihr Geruch ist verschieden, eben so ihre Löslichkeit in Wasser, und gegen Reagenzien zeigen sie vollends ein total verschiedenes Verhalten. Der erste dieser 3 Körper reagirt sauer. Uebergiefst man ihn mit concentrirter Kalilauge, so erstarrt er zu einem Brei von Kaliumpropionat:



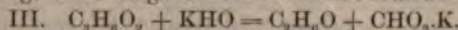
I. $C_3H_6O_2 + KHO = C_3H_5O_2.K + H_2O$.

Der zweite Körper reagirt neutral, riecht aromatisch und nicht essigsäureartig wie der erste. Erwärmt man ihn in einer Retorte mit derselben Kalilauge, so entweicht ein flüchtiger Körper — Holzgeist — und der Retortenrückstand erweist sich als Kaliumacetat.



II. $C_3H_6O_2 + KHO = CH_4O + C_2H_3O_2.K$.

Der dritte Körper endlich riecht aromatisch wie der zweite, zerfällt aber bei der Behandlung mit Kalilauge in Weingeist und Kaliumformiat.

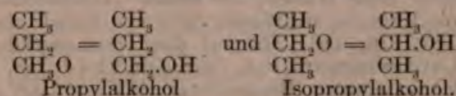


III. $C_3H_6O_2 + KHO = C_2H_6O + CHO_2.K$.

Man ersieht aus diesem Beispiele, welches sich unausgesetzt in der organischen Chemie wiederholt, dass empirische Formeln bei Kohlenstoffverbindungen von geringem Belang sind. Viel einfacher liegen die Verhältnisse in der unorganischen Chemie. Die Zahl der Verbindungen, welche ein Element zu bilden vermag, ist dort eine sehr beschränkte. Die Formel HNO_3 deutet nur einen Körper an. Auch wenn wir diese Formel nicht in die rationelle

Formel NO_2, OH auflösen, wissen wir, dass dieselbe einer flüchtigen Flüssigkeit zukommt, die leicht einen Theil ihres Sauerstoffes an andere Körper abgiebt u. s. w. Die Formel $BaSO_4$ erinnert an einen festen, unlöslichen Körper, der aus Schwefelsäure und Baryt leicht zusammengesetzt werden kann. Nur selten bleiben wir beim Anblicke einer anorganischen Formel im Zweifel. Das Zeichen P bedeutet Phosphor, sagt aber nicht aus, ob man es mit gewöhnlichem weifsen oder mit rothem Phosphor zu thun hat.

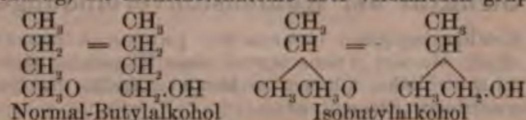
Die Formel Cr_2O_3 deutet Chromoxyd an, kann aber eben so gut das in Säuren leicht lösliche, wie das in Säuren unlösliche Chromoxyd bezeichnen. Diese Erscheinung — Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht — bezeichnet man als Isomerie. Dieselbe kommt in der Mineralchemie vereinzelt vor, ist aber in der organischen Chemie ganz gewöhnlich. Sie erklärt sich durch eine verschiedene Bindung der Elemente im Molekül der Verbindung unter einander. CLAUS (*Grundzüge der modernen Theorie*, Freiburg 1871, p. 115) hat vorgeschlagen, nur diejenigen Verbindungen isomer zu nennen, in welchen die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden, die heterogenen Elemente aber verschieden gruppirt sind:



Propylalkohol Isopropylalkohol.

In diesem Beispiele sind die Kohlenstoffatome unter einander gleichartig verbunden, eben so die Wasserstoffatome, nur das Sauerstoffatom ist bald an ein äufseres, bald an ein inneres Kohlenstoffatom gelagert.

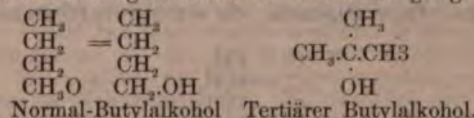
Als metamer sind dann solche Verbindungen zu bezeichnen, in denen die heterogenen Elemente gleichartig, die Kohlenstoffatome aber verschieden gruppirt sind:



Normal-Butylalkohol Isobutylalkohol

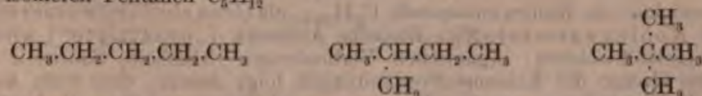
In diesen beiden Körpern ist der Sauerstoff jedesmal in der Form von CH_2O vorhanden. Während aber im Normal-Butylalkohol ein mittleres Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, sehen wir im Isobutylalkohol ein Kohlenstoffatom mit allen drei anderen vereinigt.

Als isometamer könnten diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, in denen sowohl Kohlenstoffatome wie heterogene Elemente verschieden gelagert sind.



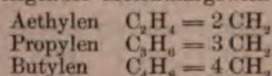
Normal-Butylalkohol Tertiärer Butylalkohol.

Nach dieser Bezeichnungsweise können Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung nicht als isomere, sondern als metamere Verbindungen bezeichnet werden. In den 3 isomeren Pentanen C_5H_{12}



sind in der That die Kohlenstoffatome jedesmal verschieden gebunden. Im Sprachgebrauche überwiegt jedoch das Wort isomer zur Bezeichnung gleich zusammengesetzter Körper.

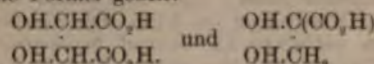
Von der Isomerie verschieden ist die Polymerie, worunter man Gleichheit der Zusammensetzung bei verschiedenem Molekulargewicht versteht. So sind Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Milchsäure $C_3H_6O_3$ polymer. Die sehr zahlreiche Reihe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zeigt vom ersten bis zum letzten Gliede dieselbe Zusammensetzung aber ein fortwährend steigendes Molekulargewicht:



. . . .

Die in der Mineralchemie bekannten Fälle von Allotropie der Elemente oder Isomerie der Verbindungen dürften wohl sämmtlich auf Polymerie zurückzuführen sein.

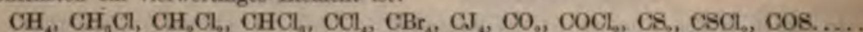
Außer den aufgeführten Fällen sind in der organischen Chemie noch einige Isomeriefälle bekannt, die sich nicht durch eine verschiedene Lagerung der Elemente erklären lassen. Hierher gehören die isomeren Formen der Milchsäure $C_3H_6O_3$, der Weinsäure und Traubensäure $C_4H_6O_6$, der Zuckerarten $C_6H_{14}O_6$, $C_6H_{12}O_6$ u. s. w. Nach unseren heutigen theoretischen Anschauungen kann es für eine zweibasisch-vieratomige Säure $C_4H_6O_6$ nur zwei rationelle Formel geben:


$$\begin{matrix} OH.CH.CO_2H \\ OH.CH.CO_2H. \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} OH.C(CO_2H) \\ OH.CH_2 \end{matrix}$$

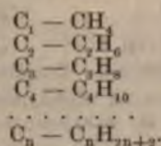
Nun kennen wir aber eine rechts- und eine linksdrehende Weinsäure, eine optisch-inaktive (in rechts- und linksdrehende Weinsäure) spaltbare Traubensäure, eine inaktive nicht spaltbare Traubensäure und endlich noch eine amorphe, zerfließliche Metaweinsäure. Wenngleich das allgemeine Verhalten dieser isomeren Säuren ein ziemlich analoges ist, dieselben auch vielfach in einander übergeführt werden können, so zeigen sie doch auch wieder in rein chemischer Hinsicht manche auffallende Unterschiede. Die verschiedenen „Weinsäuren“ krystallisiren ohne Wasser, die beiden „Traubensäuren“ halten Krystallwasser; der traubensaure Kalk ist in Wasser schwerer löslich als der weinsaure Kalk u. s. w. CARIUS (*A.* 126, 216; 130, 237) hat diese Isomeriefälle als physikalische Isomerie bezeichnet; LAUBENHEIMER (*B.* 9, 766), ZINCKE (*A.* 198, 191). — VAN'T HOFF (*Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig 1877) erklärt die physikalische Isomerie durch eine verschiedene räumliche Stellung der Atome im gleichartigen Molekül. Er nimmt in den betreffenden Körpern die Gegenwart von asymmetrischen Kohlenstoffatomen an, d. h. solchen, die mit 4 verschiedenen Atomen oder Gruppen verbunden sind.

Struktur der Kohlenstoffverbindungen.

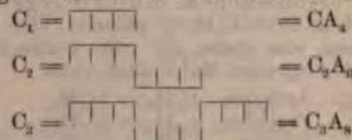
Gesättigte Verbindungen. Gesetz der paaren Atomzahl (KEKULÉ, *A.* 106, 129). Untersucht man, wie viel Atome irgend eines Elementes sich mit einem Kohlenstoffatome höchstens verbinden können, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass der Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist:


CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CBr_4, CJ_4, CO_2, $COCl_2$, CS_2, $CSCl_2$, COS. ....

Das Sumpfgas CH_4 ist der wasserstoffreichste Kohlenwasserstoff; Kohlensäure-Anhydrid CO_2 ist das Produkt der totalen Verbrennung von Kohlenstoff u. s. f. Daraus folgt aber noch nicht, dass 2 Kohlenstoffatome achtwerthig, 3 Kohlenstoffatome zwölfwerthig sind u. s. w. Bis jetzt ist es nicht gelungen, mit 2 Kohlenstoffatomen (C_2) mehr als sechs Atome Wasserstoff, Chlor u. s. w. zu verbinden, mit C_3 mehr als acht Atome, mit C_4 — zehn Atome. Oder allgemein, die wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffe sind bei


$$\begin{matrix} C_1 - CH_4 \\ C_2 - C_2H_6 \\ C_3 - C_3H_8 \\ C_4 - C_4H_{10} \\ \cdots\cdots \\ C_n - C_nH_{2n+2}. \end{matrix}$$

Man bezeichnet die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} als Grenzkohlenwasserstoffe oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Derselbe Ausdruck („gesättigte“) wird für alle anderen wasserstoffreichsten, organischen Verbindungen (Alkohole, Säuren u. s. w.) gebraucht. Die Grenze der Kohlenstoffverbindungen folgt daraus, dass beim Aneinanderlagern von Kohlenstoffatomen jedes Atom je eine Affinität einbüßt. Dadurch entsteht die „Kohlenstoffkette“ oder das „Kohlenstoffskelett“ einer organischen Verbindung. Am anschaulichsten ergiebt sich das Gesagte aus der graphischen Darstellung. Bezeichnet man die Verwandtschaftseinheiten (Affinitäten) eines Kohlenstoffatomes durch Striche, so bleiben beim Aneinanderfügen zweier Kohlenstoffatome nur 6 Affinitäten übrig u. s. w.



Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom steigt die Summe der Affinitäten nur um 2 Einheiten.

Die freien Affinitäten im Kohlenstoffskelett können durch Wasserstoff, Chlor, Brom,

Jod, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Metalle u. s. w. vertreten werden. In dieser Weise erhält man die Formeln aller denkbaren, gesättigten Kohlenstoffverbindungen.

Weil ein Atom von ungerader Werthigkeit nur eine ungerade Anzahl von Affinitäten binden kann oder — wenn von Kohlenwasserstoffen ausgegangen wird — weil ein ungeradatomiges Element stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen ersetzt, so muss nothwendig in jeder organischen Verbindung die Summe der Wasserstoffatome und der sie ersetzenden ungeradatomigen Elemente stets eine gerade sein (Gesetz der paaren Atomzahl). Dass in jedem gesättigten Kohlenwasserstoff die Summe der Wasserstoffatome stets eine gerade ist, folgt schon aus der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} für diese Kohlenwasserstoffe.

$CHCl_3$ Chloroform,
$C_2Cl_3O_2.NH_4$ Trichloressigsaures Ammoniak,
CH_5N Methylamin,
CHN Blausäure,
$C_6H_{15}P$ Triaethylphosphin.
CH_4Cl_3NO Chloralammoniak u. s. w.

In den aufgeführten Beispielen ist die Summe der Wasserstoff- und Chloratome, der Wasserstoff-, Chlor- und Stickstoffatome u. s. w. stets eine gerade.

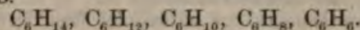
Das Gesetz der paaren Atomzahl erlaubt zuweilen das Ergebniss der Elementaranalyse zu controliren, resp. zu ergänzen. Die Analyse der Weinsäure z. B. ergiebt das einfachste Atomverhältniss $C_2H_3O_3$, eine Formel, die wegen der ungeraden Wasserstoffatome unmöglich ist. Die Formel muss daher mindestens verdoppelt werden. In jenen Fällen, wo es bis jetzt nicht möglich war, das Molekulargewicht einer organischen Substanz durch eine Dampfdichtebestimmung festzustellen (bei Alkaloïden, Albuminaten, Glukosiden u. s. w.), bietet das Gesetz der paaren Atomzahl ein wichtiges Hilfsmittel, um das Ergebniss der Elementaranalyse zu controliren.

Ungesättigte Verbindungen. Aufser den gesättigten Kohlenstoffverbindungen existirt noch die weit zahlreichere Klasse der ungesättigten Verbindungen d. h. solcher, welche weniger Wasserstoff enthalten als der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} entspricht.

Bleiben wir zunächst bei den Kohlenwasserstoffen, als den Stammsubstanzen aller übrigen Kohlenstoffverbindungen, stehen, so zeigt die Erfahrung, dass alle bisher bekannten Kohlenwasserstoffe sich in Reihen mit abnehmendem Wasserstoffgehalt ordnen lassen, nach der Formel

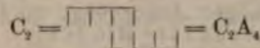
$$C_nH_{2m}\text{, wo } m \leqq n \text{ ist.}$$

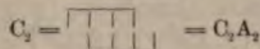
Für C_6 haben wir z. B.



$$C_6H_{14},\ C_6H_{12},\ C_6H_{10},\ C_6H_8,\ C_6H_6.$$

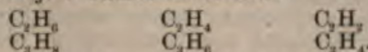
Auch hier gilt ausnahmslos das Gesetz der paaren Atomzahl: es giebt nur Kohlenwasserstoffe mit gerader Anzahl von Wasserstoffatomen, und in ihren Derivaten ist immer die Summe der Wasserstoffatome und der den Wasserstoff ersetzenden ungeradatomigen Elemente eine gerade. Wir erklären die Bildung der ungesättigten Verbindungen aus einer dichteren Bindung der Kohlenstoffatome. Während bei den gesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je eine Affinität an einander gebunden sind, werden in den ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je zwei oder drei Affinitäten an einander gehalten. Am augenscheinlichsten lässt sich dies durch graphische Darstellung demonstriren:





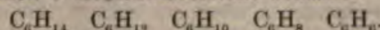
Büsst jedes Kohlenstoffatom bei seiner Bindung 2 oder 3 Affinitäten ein, so bleibt nothwendig eine gerade Zahl von Affinitäten übrig.

Je mehr Kohlenstoffatome sich an einander lagern, um so mehr wächst natürlich die Zahl der wasserstoffärmeren Verbindungen. Bei den Verbindungen mit 2 oder 3 Atomen Kohlenstoff giebt es nur je 3 Kohlenwasserstoffe:



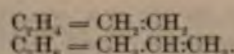
C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
C_3H_8	C_3H_6	C_3H_4.

Bei C_6 sind jedoch schon 5 Kohlenwasserstoffe bekannt:



$$C_6H_{14}\quad C_6H_{12}\quad C_6H_{10}\quad C_6H_8\quad C_6H_6.$$

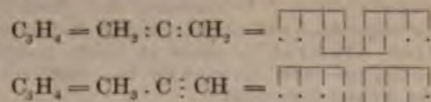
Aber es wächst nicht nur die Zahl der wasserstoffärmeren Körper überhaupt, sondern auch in jeder Körperklasse steigt die Zahl der Isomeriefälle. Die Kohlenwasserstoffe C_2H_4 und C_2H_6 existiren nur in einer Form:



$$C_2H_4 = CH_2{:}CH_2$$
$$C_3H_6 = CH_3.CH{:}CH_2.$$

Auch für den Kohlenwasserstoff C_2H_2 ist nur eine Form möglich $CH \vdots CH$.

Die Struktur eines Kohlenwasserstoffes C_3H_4 kann aber in zweifacher Weise gedeutet werden:

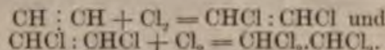


$$C_3H_4 = CH_2 : C : CH_2 =$$
$$C_3H_4 = CH_3 . C \vdots CH =$$

Im ersten Falle ist das mittlere Kohlenstoffatom zweimal mit 2 Kohlenstoffatomen durch je 2 Affinitäten gebunden; im anderen Falle ist dasselbe Kohlenstoffatom einmal durch einfache und dann durch dreifache Bindung mit den anderen Kohlenstoffatomen verknüpft. Die Erfahrung bestätigt durchaus diesen theoretischen Schluss. Es giebt in der That zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4, welche sich sehr auffallend in ihrem Verhalten unterscheiden.

Eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen ist ihre Fähigkeit, in gesättigte Verbindungen überzugehen. Am bequemsten lässt sich dies durch Brom nachweisen. Fast alle ungesättigten Verbindungen, von der im Bisherigen erläuterten Constitution, verbinden sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck, leicht mit Brom. Es genügt, einen solchen Körper mit Brom zusammen zu bringen, um sofort die Farbe des Letzteren verschwinden zu sehen. Natürlich gehen die ungesättigten Verbindungen auch vollkommen analoge Verbindungen mit dem Chlor ein. Aber einmal ist die Handhabung dieses gasförmigen Elementes eine minder bequeme, und zweitens wirkt das Chlor oft zu heftig ein und bewirkt eine Zerstörung der Substanz. Das Jod endlich ist viel zu schwach in seinen Affinitäten: es verbindet sich nur träge mit den ungesättigten Verbindungen, und die gebildeten Additionsprodukte sind von geringer Beständigkeit. Die ungesättigten Verbindungen nehmen auch direkt, aber nicht immer leicht, Wasserstoff auf. Auch Haloïdsäuren (HCl, HBr, HJ), unterchlorige Säure HClO u. a. Körper können an ungesättigte Verbindungen angelagert werden.

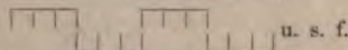
In allen diesen Fällen geht die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache über:



$$CH \vdots CH + Cl_2 = CHCl : CHCl \text{ und}$$
$$CHCl : CHCl + Cl_2 = CHCl_2.CHCl_2.$$

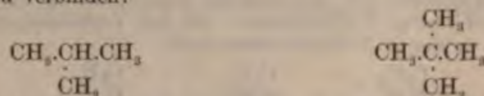
Je inniger die Bindung der Kohlenstoffatome ist, d. h. mit je mehr Affinitäten die Kohlenstoffatome an einander hängen, um so leichter lässt sich diese Bindung lösen, um so leichter erfolgt eine direkte Addition von Haloïden, Wasserstoff u. s. w. Während z. B. das Aethan $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$ von Chlor nur schwer angegriffen wird, verbindet sich das Aethylen $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$ lebhaft und unter Wärmeentwickelung mit Chlor. Das Acetylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$ endlich nimmt so begierig Chlor auf, dass beim Zusammentreffen beider Körper, selbst bei Lichtabschluss, Verpuffung eintritt.

In den bisher aufgeführten Beispielen der Kohlenstoffbindung haben wir es nur mit Formeln zu thun gehabt, welche eine offene Kette bilden, d. h. solchen, bei denen jedesmal ein neues Kohlenstoffatom mit den schon vorhandenen Kohlenstoffatomen in Verbindung tritt, ohne dass angegeben wäre, wann die Möglichkeit einer weiteren Anlagerung erlischt. Bei der geradlinigen Anlagerung, wo 1 Kohlenstoffatom mit höchstens 2 anderen in Verbindung tritt (secundäre Bindung):



u. s. f.

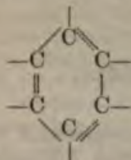
kann die Kette beliebige Länge annehmen. Ein Kohlenstoffatom vermag sich aber auch mit drei (tertiäre Bindung) und selbst mit vier (quaternäre Bindung) anderen Kohlenstoffatomen zu verbinden:



$$\begin{array}{c} CH_3.CH.CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.C.CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

Auch in diesen Fällen ist nicht abzusehen, warum sich nicht beliebig viel Kohlenstoffatome mit den schon vorhandenen vereinigen sollten. Anders verhält es sich bei den Verbindungen mit geschlossener Kette, d. h. solchen, bei denen das letzte Kohlenstoffatom wieder mit dem ersten Atom in Verbindung tritt, und wo also die Atome ringförmig zusammenhängen. In den sogenannten aromatischen Verbindungen wird eine solche Lagerung angenommen. Die zahllosen Körper dieser Klasse enthalten 6 unter

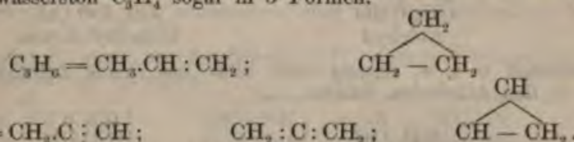
sich durch abwechselnde einfache und zweifache Bindung zusammenhängende Kohlenstoffatome, den Kern, in und um den sich die anderen Elemente und Gruppen von Elementen lagern.



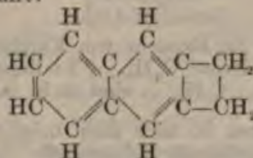
Jedes der 6 Kohlenstoffatome hat noch eine Affinität übrig, welche durch Wasserstoff u. s. w. gesättigt oder zur Bindung von einem Kohlenstoffatom benutzt werden kann. Der Kern selbst (die sechs Kohlenstoffatome), zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit: er kann nur unter Anwendung starker Kräfte gesprengt werden. Ein Eindringen von Kohlenstoffatomen in denselben gelingt nicht. Nur durch Anlagern von Kohlenstoffatomen („Bildung von Seitenketten") geschieht hier die Bildung von kohlenstoffreicheren Derivaten. (Das Weitere über die Verbindungen mit geschlossener Kette siehe bei den aromatischen Verbindungen).

Bis jetzt liegt keine Thatsache vor, welche nöthigte, die Existenz einer ringförmigen Kette mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen anzunehmen. Untersuchen wir die Möglichkeit einer Kette mit einer geringeren Atomzahl.

Eine ringförmige Bindung von drei Atomen Kohlenstoff scheint nicht möglich zu sein (V. Meyer, *A.* 180, 192). Aus der Annahme einer solchen würden sich zahlreiche Isomeriefälle ableiten, welche einstweilen durch keine Thatsache gestützt werden. Ein Kohlenwasserstoff C_3H_6 (Propylen) müsste danach in 2 isomeren Formen existiren, ein Kohlenwasserstoff C_3H_4 sogar in 3 Formen.

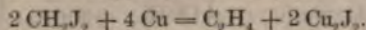


Nun giebt es aber nur einen Kohlenwasserstoff C_3H_6 und nur zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4, für welche sich die rationellen Formeln ($CH_3.C \vdots CH$ und $CH_2:C:CH_2$) auf verschiedene Weise ableiten lassen. Dagegen scheint es möglich, dass vier Kohlenstoffatome ringförmig zusammentreten. Das Acenaphten $C_{12}H_{10}$ z. B. ist offenbar in folgender Weise constituirt:



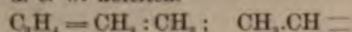
Für eine ringförmige Bindung von fünf Atomen Kohlenstoff spricht bis jetzt keine Thatsache.

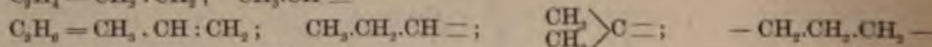
Lückenhafte Verbindungen. Die Existenz wasserstoffärmerer Verbindungen als die gesättigten liefse sich auch durch die Annahme freier, ungebundener Affinitäten erklären. In der Mineralchemie sind dergleichen Körper bekannt (NO, NO_2 u. a.) und bei den Kohlenstoffverbindungen ist das Kohlenoxyd CO das unzweifelhafte Beispiel eines mit freien Affinitäten begabten Körpers. Dies ergiebt sich aus dem Umstande, dass das Kohlenoxyd leicht direkte Verbindungen eingeht (mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Kalium). Dieser Körper ist aber auch die einzige Kohlenstoffverbindung, an der sich freie Affinitäten sicher nachweisen lassen. Ob es sonst noch solche Körper giebt, ist zum mindesten zweifelhaft. Die Isomerie einiger ungesättigter Säuren (z. B. der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$) hat Fittig durch die Annahme freier Affinitäten (Lücken) in denselben zu erklären versucht. Eine überwältigende Mehrheit von Thatsachen spricht gegen die Existenz freier Affinitäten. Ist uns auch ein Körper CO bekannt, so giebt es doch weder einen Körper CH_2 noch CCl_2. Namentlich nach dem Methylen CH_2 ist eifrig gesucht worden; stets erhielt man aber statt seiner polymere Modifikationen desselben, z. B. bei der Elimination des Jodes aus Methylenjodid CH_2J_2.

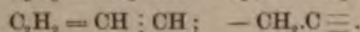


$$2\,CH_2J_2 + 4\,Cu = C_2H_4 + 2\,Cu_2J_2.$$

Nicht einmal die Körper CH_2O und CH_2S sind im freien Zustande bekannt. Unter Zuhülfenahme freier Affinitäten lässt sich die Möglichkeit zweier **isomerer** Kohlenwasserstoffe C_2H_4, von **vier** Kohlenwasserstoffen C_3H_6, **zweier** Kohlenwasserstoffe C_2H_2 u. s. w. ableiten.


$C_2H_4 = CH_2 : CH_2$; $CH_3.CH =$


$C_3H_6 = CH_3 . CH : CH_2$; $CH_3.CH_2.CH \equiv$; $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C =$; $- CH_2.CH_2.CH_2 -$

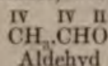

$C_2H_2 = CH \vdots CH$; $- CH_2.C \equiv$.

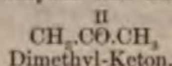
Wir kennen aber nur je **einen** Kohlenwasserstoff C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2.

Giebt man die Möglichkeit von freien Affinitäten im Allgemeinen auf, so vermindert man dadurch in ganz außerordentlicher Weise die Zahl der existenzfähigen Kohlenstoffverbindungen. Eine solche Erkenntniss ist zu werthvoll, um sie leichten Kaufes zu verlassen.

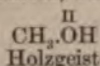
Kohlenstoff und mehrwerthige Elemente. In den bisherigen Auseinandersetzungen ist zunächst wesentlich nur die Bindung der Kohlenstoffatome unter einander besprochen worden. Die freien Affinitäten dachten wir uns durch Wasserstoff gebunden oder durch gleichwerthige (**äquivalente**) Vertretung von Wasserstoff durch andere Elemente. Treten **einwerthige** Elemente, wie Chlor, Brom u. s. w. an die Stelle von Wasserstoff, so bietet die Construction und das Verständniss der rationellen Formeln keine Schwierigkeit dar. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man es mit **mehrwerthigen** Elementen zu thun hat. Als Regel hat man sich hier zu merken, dass die Kohlenstoffatome mit mehrwerthigen Elementen sich eben so verbinden, wie die Kohlenstoffatome unter sich, d. h. ein mehrwerthiges Element lagert sich an Kohlenstoff nicht nur mit seiner **vollen** Werthigkeit, sondern auch mit einer geringeren Anzahl von Werthigkeiten.

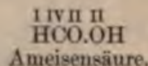
Ein **zweiwerthiges** Element (Sauerstoff, Schwefel, Zink . . .) bindet nicht bloſs **zwei** Affinitäten des Kohlenstoffes, wie z. B. in den Aldehyden und Ketonen:


$\overset{IV}{C}H_3.\overset{IV}{C}H\overset{II}{O}$
Aldehyd

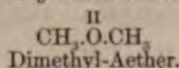

$CH_3.C\overset{II}{O}.CH_3$
Dimethyl-Keton.

Der Sauerstoff u. s. w. vermag auch bloſs mit **einer** Affinität am Kohlenstoff zu hängen, wie in den Alkoholen, Säuren . . . .

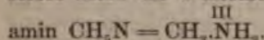

$CH_3.\overset{II}{O}H$
Holzgeist


$\overset{I}{H}\overset{IV}{C}\overset{II}{O}.\overset{II}{O}H$
Ameisensäure.

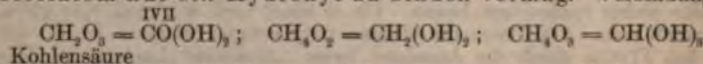
Endlich ist noch der Fall möglich, dass **der Sauerstoff mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpft ist**, z. B. in den Aethern:


$CH_3.\overset{II}{O}.CH_3$
Dimethyl-Aether.

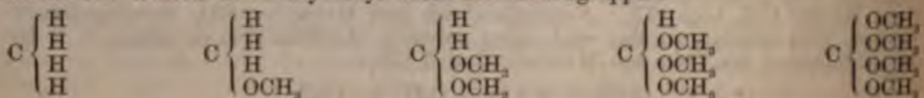
Auf diese Weise erklärt sich die Existenz von Körpern wie CH_4O, $C_2H_6O_2$, $C_3H_8O_3$, $C_4H_{10}O_4$, die weit auſserhalb der Grenze C_nH_{2n+2} zu liegen scheinen. Wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe als CH_4, C_2H_6, C_3H_8 . . . sind nicht möglich, und eine **direkte** Anlagerung von Sauerstoff an dieselben ist auch nicht möglich, der Körper $CH_4\overset{II}{O}$ erschiene sonst als ein Derivat von sechswerthigem Kohlenstoffe. Indem aber das Sauerstoffatom im Methan CH_4 **ein** Wasserstoffatom verdrängt und sich an dessen Stelle setzt, entsteht der Rest $CH_3.O -$ mit einer freien Affinität am Sauerstoffe, welche natürlich durch Wasserstoff, Kohlenstoff u. s. w. gesättigt werden kann. Ist das an den Kohlenstoff gebundene Atom von noch gröſserer Werthigkeit, so können Verbindungen resultiren, die selbst mehr als 4 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Kohlenstoff enthalten, z. B. Methylamin


$CH_5N = CH_3.\overset{III}{N}H_2$.

Dem **Wasserrest** HO (**Hydroxyl**) begegnet man häufig in organischen Verbindungen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass, einige wenige Fälle ausgenommen, **ein Kohlenstoffatom nur *ein* Hydroxyl zu binden vermag.** Verbindungen wie

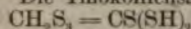

$CH_2O_3 = \overset{IV II}{CO}(OH)_2$; $CH_4O_2 = CH_2(OH)_2$; $CH_4O_3 = CH(OH)_3$
Kohlensäure

sind daher nicht möglich. Wohl aber existiren Derivate dieser Hydrate, gebildet durch Ersatz von Wasserstoff im Hydroxyl durch Kohlenstoffgruppen:


$C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ $C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$ $C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$ $C\left\{\begin{matrix} H \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$ $C\left\{\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$

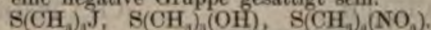
Es können also bis zu vier Atomen Sauerstoff an ein Atom Kohlenstoff geknüpft werden. Bedingung dabei ist nur, dass auch die anderen freien Affinitäten des Sauerstoffes ebenfalls an Kohlenstoff gebunden werden.

Was für den Sauerstoff gilt, hat auch für den Schwefel Geltung, doch sind hier Verbindungen mit zwei Sulfhydrylresten (HS) an einem Kohlenstoffatom existenzfähig, wenngleich wenig beständig. Die Thiokohlensäure



$$CH_2S_3 = CS(SH)_2$$

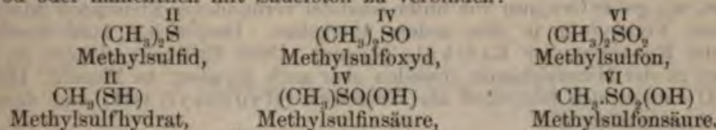
kann in freiem Zustande dargestellt werden. Der Schwefel tritt in den Kohlenstoffverbindungen auch vier- und sechswerthig auf. Im ersteren Falle vermag er bis zu drei Atomen Kohlenstoff aufzunehmen, seine vierte Affinität muss aber dann durch ein negatives Element oder eine negative Gruppe gesättigt sein.



$$S(CH_3)_3J, \quad S(CH_3)_3(OH), \quad S(CH_3)_3(NO_3).$$

Es ist nicht möglich, mehr als drei Atome Kohlenstoff mit einem Schwefelatom zu verknüpfen.

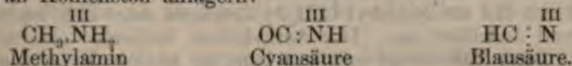
Ist der Schwefel in einer organischen Verbindung zweiwerthig, so vermag die betreffende Verbindung meist Additionsprodukte zu liefern, d. h. sich direkt mit Chlor, Brom, Jod oder namentlich mit Sauerstoff zu verbinden:



$(CH_3)_2\overset{II}{S}$	$(CH_3)_2\overset{IV}{S}O$	$(CH_3)_2\overset{VI}{S}O_2$
Methylsulfid,	Methylsulfoxyd,	Methylsulfon,
$CH_3(\overset{II}{S}H)$	$(CH_3)\overset{IV}{S}O(OH)$	$CH_3.\overset{VI}{S}O_2(OH)$
Methylsulfhydrat,	Methylsulfinsäure,	Methylsulfonsäure.

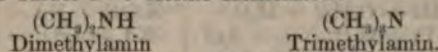
Verbindungen wie $(CH_3)_2\overset{IV}{S}Cl_2$, $(CH_3)_2\overset{IV}{S}Br_2$ können existiren, nicht aber $(CH_3)_2\overset{VI}{S}Cl_4$, weil es wohl eine Verbindung SCl_4 giebt, nicht aber SCl_6. Dagegen sind die sauerstoffhaltigen Verbindungen mit sechswerthigem Schwefel: $(CH_3)_2SO_2$, $(CH_3) \cdot SO_2 \cdot (OH)$ recht beständig, wie ja auch SO_2 und SO_3 beständiger sind als die Verbindung von Schwefel mit Chlor.

Ein dreiwerthiges Element, wie der Stickstoff, kann sich mit einer, zwei oder drei Affinitäten an Kohlenstoff anlagern:



$CH_3.\overset{III}{N}H_2$	$OC:\overset{III}{N}H$	$HC:\overset{III}{N}$
Methylamin	Cyansäure	Blausäure.

Oder das Stickstoffatom bindet 2—3 Atome Kohlenstoff:



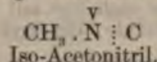
$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
Dimethylamin	Trimethylamin.

Der Stickstoff tritt aber auch fünfwerthig auf, und dann vermag er bis zu vier Atomen Kohlenstoff zu binden:



$$(CH_3)_4NJ \qquad (CH_3)_4N(OH).$$

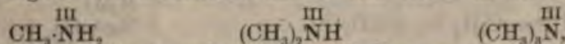
In den Isonitrilen ist der fünfwerthige Stickstoff mit 4 Affinitäten an Kohlenstoff gebunden:



$$CH_3 . \overset{V}{N} \vdots C$$

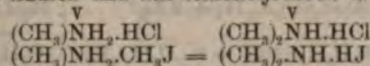
Iso-Acetonitril.

Die Fünfwerthigkeit des Stickstoffes äufsert sich ferner in der Fähigkeit der Alkoholbasen:



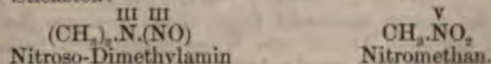
$$CH_3 \cdot \overset{III}{N}H_2 \qquad (CH_3)_2\overset{III}{N}H \qquad (CH_3)_3\overset{III}{N},$$

direkte Verbindungen mit Säuren und mit Alkoholjodüren u. s. w. einzugehen:



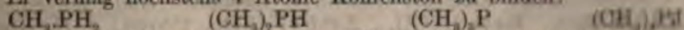
$$(CH_3)\overset{V}{N}H_2.HCl \qquad (CH_3)_2\overset{V}{N}H.HCl$$
$$(CH_3)NH_2.CH_3J = (CH_3)_2.NH.HJ$$

Hängt der Stickstoff vermittelst einer Affinität an Kohlenstoff, so können seine anderen Affinitäten, aufser durch Kohlenstoff und Wasserstoff, auch durch Sauerstoff gebunden werden. Es resultiren dann Nitroso- (mit dreiwerthigem) und Nitroverbindungen (mit fünfwerthigem) Stickstoff:



$(CH_3)_2.\overset{III}{N}.(\overset{III}{N}O)$	$CH_3.\overset{V}{N}O_2$
Nitroso-Dimethylamin	Nitromethan.

Der Phosphor verhält sich dem Kohlenstoff gegenüber im Allgemeinen wie der Stickstoff. Er vermag höchstens 4 Atome Kohlenstoff zu binden:

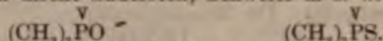


$$CH_3.PH_2 \qquad (CH_3)_2PH \qquad (CH_3)_3P \qquad (CH_3)_4PJ$$

Während aber die Stickstoffverbindung $CH_3.NH_2$ eine starke Base ist und sich begierig mit Säuren verbindet, ist die Phosphorverbindung $CH_3.PH_2$ kaum als Base zu betrachten. Es findet eben zwischen diesen beiden Körpern derselbe Unterschied

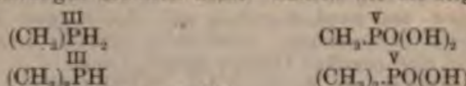
wie zwischen NH_3 und PH_3. Dafür nehmen die phosphorhaltigen organischen Verbindungen ungleich leichter negative Elemente (Chlor, Schwefel, Sauerstoff) auf, als die entsprechenden stickstoffhaltigen.

Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$ verbindet sich zwar mit einigen Säuren, wie HJ, aber dieser Körper nimmt auch direkt Sauerstoff, Schwefel u. s. w. auf:



$$\overset{V}{(CH_3)_3PO} \qquad \overset{V}{(CH_3)_3PS}.$$

Analoge Stickstoffverbindungen existiren nicht. Säuren wie die folgenden:

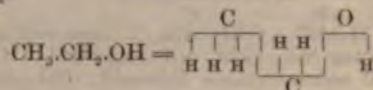


$$\overset{III}{(CH_3)PH_2} \qquad \overset{V}{CH_3.PO(OH)_2}$$
$$\overset{III}{(CH_3)_2PH} \qquad \overset{V}{(CH_3)_2.PO(OH)}$$

sind ebenfalls nur für den Phosphor möglich.

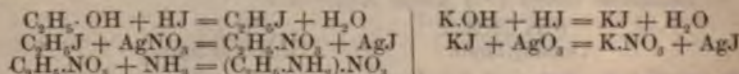
Radikale.

Bei den verschiedenen Umsetzungen, deren die Kohlenstoffverbindungen fähig sind, gewahrt man, wie ganze Gruppen von unter einander verbundenen Elementen intact bleiben und aus einer Verbindung in eine andere übergehen. Dergleichen zusammenhängende Gruppen (oder **Reste**) werden **Radikale** genannt. Diese Radikale erinnern an ähnliche Atomgruppen in der Mineralchemie, zuweilen aber auch geradezu an Metalle. Der **Weingeist** C_2H_6O enthält den Sauerstoff als Wasserrest (**Hydroxyl**) OH, und daraus folgt dann die rationelle Formel:



$$CH_3.CH_2.OH =$$

Im Weingeist bildet nun die Gruppe $C_2H_5 = CH_3 \cdot CH_2$ — ein solches „Radikal", das sich in die verschiedenartigsten Combinationen bringen lässt. Es enthält *eine* freie Affinität, vermöge deren es mit anderen Körpern in Wechselwirkung tritt. Der Weingeist verbindet sich leicht mit HJ zu Jodäthyl C_2H_5J; Letzteres setzt sich leicht mit Silbernitrat zu Aethylnitrat und Jodsilber um. Das Aethylnitrat verbindet sich mit Ammoniak zu Aethylaminnitrat. Diese Reactionen erinnern ganz an analoge Umsetzungen der Mineralchemie.

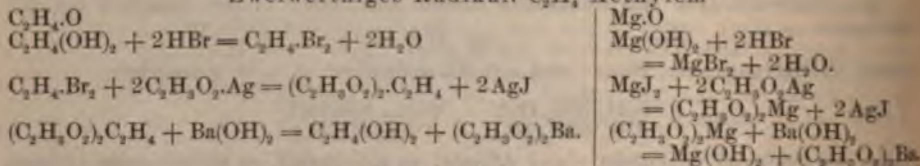


$$C_2H_5 \cdot OH + HJ = C_2H_5J + H_2O \qquad K.OH + HJ = KJ + H_2O$$
$$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5.NO_3 + AgJ \qquad KJ + AgO_3 = K.NO_3 + AgJ$$
$$C_2H_5.NO_3 + NH_3 = (C_2H_5.NH_3).NO_3$$

In den angeführten Fällen bleibt die Gruppe C_2H_5 (**Aethyl**) stets verbunden und wandert aus einer Verbindung in die andere, ganz wie das Kalium bei den analogen Reactionen.

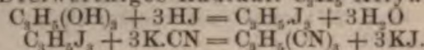
Wir unterscheiden **einwerthige** Radikale (wie das **Aethyl**), die nur **ein** Atom Wasserstoff zu ersetzen vermögen oder sich nur mit **einem** Atom Wasserstoff, Chlor etc. verbinden, und **mehrwerthige** Radikale, die mehreren Atomen Wasserstoff gleichwerthig sind.

Zweiwerthiges Radikal: C_2H_4 **Aethylen.**



$C_2H_4.O$	$Mg.O$
$C_2H_4(OH)_2 + 2HBr = C_2H_4.Br_2 + 2H_2O$	$Mg(OH)_2 + 2HBr = MgBr_2 + 2H_2O.$
$C_2H_4.Br_2 + 2C_2H_3O_2.Ag = (C_2H_3O_2)_2.C_2H_4 + 2AgJ$	$MgJ_2 + 2C_2H_3O_2Ag = (C_2H_3O_2)_2Mg + 2AgJ$
$(C_2H_3O_2)_2C_2H_4 + Ba(OH)_2 = C_2H_4(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba.$	$(C_2H_3O_2)_2Mg + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba.$

Dreiwerthiges Radikal: C_3H_5 **Allyl.**

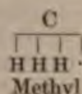


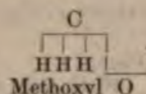
$$C_3H_5(OH)_3 + 3HJ = C_3H_5.J_3 + 3H_2O$$
$$C_3H_5J_3 + 3K.CN = C_3H_5(CN)_3 + 3KJ.$$

Aus dem Gesetz der paaren Atomzahl folgt, dass in einem Radikal von ungerader Werthigkeit stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten sein muss, in einem geradwerthigen Radikal eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen.

Die Radikale können noch aufser Kohlenstoff noch ein oder mehrere Elemente enthalten. Je weniger verschiedenartige Elemente zusammen verbunden sind, um so widerstandsfähiger ist das Radikal. **Methyl** CH_3, **Aethyl** C_2H_5, **Propyl** C_3H_7 und besonders **Phenyl** C_6H_5 sind sehr fest zusammenhängende Gruppen. Es gelingt nur schwer, in denselben die Bindung der Kohlenstoffatome aufzuheben. Auch CO ist sehr beständig. Aber schon im **Acetyl** $C_2H_3O = CH_3.CO$ trennen sich bei vielen Reactionen die Kohlenstoff-

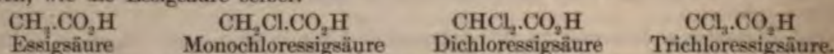
erheblich abzukürzen und zu erleichtern. Die Radikale sind fingirte Reste. Ob dieselben frei existiren können (wie C_2H_4, CO) oder nicht (wie CH_3, C_2H_5 ...), ist vollkommen gleichgültig. In diesem Sinne ist das Radikal ein sehr dehnbarer Begriff. Im Holzgeist CH_4O nimmt man gewöhnlich das **Radikal** Methyl CH_3 an und betrachtet den Holzgeist als eine Verbindung von Methyl mit dem einwerthigen Hydroxyl, also $= CH_3.OH$. Denkt man sich nun vom Holzgeist **ein Wasserstoffatom** losgelöst, so bleibt ein Rest CH_3O, der ebenfalls einwerthig ist, aber sich jetzt nicht vermöge einer freien Affinität am Kohlenstoff, sondern vermittelst einer freien Affinität am Sauerstoff mit anderen Elementen verbinden kann. Wir hätten auf diese Weise ein neues **Radikal**, das als **Methoxyl** bezeichnet wird.





Substitution.

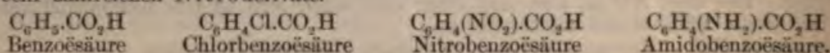
Geht man von den Kohlenwasserstoffen als den Stammsubstanzen aller übrigen organischen Verbindungen aus, so lassen sich alle anderen Kohlenstoffverbindungen ableiten durch **Vertretung** des Wasserstoffes in den Kohlenwasserstoffen durch andere Elemente (oder Gruppen von Elementen). Sind diese Elemente oder Gruppen einwerthig, wie der Wasserstoff — also Cl, Br, J, Fl, CN, NO_2 (Nitro), Amido (NH_2) — so zeigen die Derivate in ihrem Verhalten oft sehr viel Uebereinstimmung mit der Stammsubstanz und werden dann **Substitutionsprodukte** genannt. Ein Gleiches erfolgt, wenn der **Sauerstoff** durch die analogen Elemente (Schwefel, Selen, Tellur), der **Stickstoff** durch Phosphor, Arsen und Antimon vertreten wird. Der Begriff der **Substitution** (**Metalepsie**) schliefst jenen der Analogie in den Eigenschaften (chemischen wie physikalischen) in sich. In der Essigsäure z. B. können bis zu drei Atomen Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden, und die entstandenen Produkte sind eben solche kräftige, einbasische Säuren, wie die Essigsäure selber.



$CH_3.CO_2H$	$CH_2Cl.CO_2H$	$CHCl_2.CO_2H$	$CCl_3.CO_2H$
Essigsäure	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure.

Die Analogie in den Eigenschaften der substituirten Essigsäuren mit denen der normalen Säure erstreckt sich nicht blofs auf eine übereinstimmende Zusammensetzung der Salze, sondern zeigt sich auch in mehreren physikalischen Eigenschaften. So sind mehrere Salze der Monochloressigsäure isomorph mit den entsprechenden Salzen der Essigsäure.

Noch auffallender zeigt sich die Uebereinstimmung zwischen Stammsubstanz und Substitutionsprodukten in der **aromatischen Reihe**. Dort zeigen nicht nur die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivate viel Analoges, sondern auch die **Amido-** und namentlich die sehr zahlreichen **Nitroderivate**.



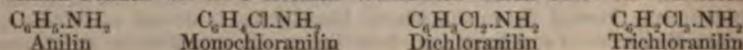
$C_6H_5.CO_2H$	$C_6H_4Cl.CO_2H$	$C_6H_4(NO_2).CO_2H$	$C_6H_4(NH_2).CO_2H$
Benzoësäure	Chlorbenzoësäure	Nitrobenzoësäure	Amidobenzoësäure.

Die **Nitrobenzoësäure** ist eine kräftige einbasische Säure wie die **Chlorbenzoësäure**. Letztere ist überhaupt sehr widerstandsfähig. Sie scheidet weder beim Kochen mit Kalilauge, noch mit Silberoxyd, Chlormetall ab, während Chloressigsäure, bei gleicher Behandlung, leicht zersetzt wird. — Auch die **Amidobenzoësäure** verbindet sich mit Basen, freilich aber auch mit Säuren.

Das Chlor ist ein stark negatives Element, und es kann daher überraschen, dass beim Eintritt desselben an die Stelle von indifferentem Wasserstoff das gechlorte Derivat noch viele Eigenschaften der Stammsubstanz bewahren soll. In den Substitutionsprodukten sind die charakteristischen Eigenschaften des substituirenden Elementes verdeckt: alle drei gechlorten Essigsäuren bilden mit Silberoxyd ein in viel Wasser lösliches Salz, trotzdem das Chlorsilber in Wasser völlig unlöslich ist. Der Widerspruch verschwindet, wenn wir bedenken, dass die Essigsäure selbst eine starke Säure ist. Tritt nun Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so wird dadurch der negative Charakter der Essigsäure natürlich nicht aufgehoben, sondern nur verstärkt.

Dass sich die Gegenwart des **Chlors** in den Substitutionsprodukten doch geltend macht, trotzdem es durch gewöhnliche Reagenzien (Silberlösung) nicht nachgewiesen werden kann, zeigt sich sehr auffallend an den Chlorderivaten der **Basen**.

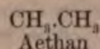
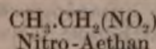
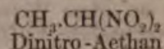
Im Anilin können bis zu 5 Atomen Wasserstoff durch Chlor etc. vertreten werden.



$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4Cl.NH_2$	$C_6H_3Cl_2.NH_2$	$C_6H_2Cl_3.NH_2$
Anilin	Monochloranilin	Dichloranilin	Trichloranilin

Das **Anilin** ist ein Körper von ausgesprochen basischer (positiver) Natur. Das **Monochloranilin** ist ebenfalls ein basischer Körper, fast so positiv wie Anilin. Das **Dichloranilin** verbindet sich noch mit Säuren, aber die Salze geben schon an Wasser ihre Säure ab. Das **Trichloranilin** endlich ist bereits ein völlig neutraler, mit Säuren nicht verbindbarer Körper: durch den Eintritt von drei Atomen negativen Chlors sind die basischen Eigenschaften des Anilins völlig aufgehoben.

Die **Nitrogruppe** NO_2 ist noch negativer als das Chlor. Während die Chlorderivate des Methans CH_4 (z. B. CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$) oder Aethans C_2H_6 etc. völlig indifferent sind, verhalten sich die **Nitroderivate** dieser Kohlenwasserstoffe wie Säuren:

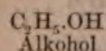
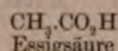
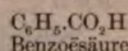
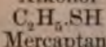
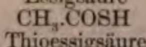
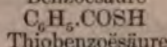
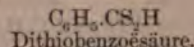
$CH_3.CH_3$	$CH_3.CH_2(NO_2)$	$CH_3.CH(NO_2)_2$
Aethan	Nitro-Aethan	Dinitro-Aethan

Im Nitro- und Dinitroäthan kann der neben der Nitrogruppe befindliche Wasserstoff — unter denselben Umständen wie in Säuren — durch Metalle vertreten werden.

Dass daher Mononitro- und Dinitrobenzoësäure ebenso starke Säuren sind wie Benzoësäure, kann nicht befremden. Es ist aber auch nicht zu verwundern, dass das **Dinitro-Anilin** $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ bereits keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, während Dichloranilin sich noch mit Säuren verbindet.

Die **Amidogruppe** NH_2 ist basischer Natur. Ersetzen wir im indifferenten Methan CH_4 ein Wasserstoffatom durch Amid, so ensteht das stark kaustische **Methylamin** $CH_3.NH_2$. Wenn auch Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$, Amidobenzoësäure etc. sich noch mit Basen verbinden, so geht ihnen aber bereits die saure Reaction der Stammsubstanzen ab (die Amidosäuren schmecken süfs), und sie verbinden sich auch — wie die Basen — mit Säuren.

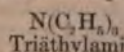
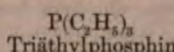
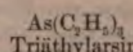
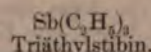
Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Sauerstoff durch die gleichwerthigen Elemente **Schwefel, Selen, Tellur,** so erhalten wir Derivate, die von der Stammsubstanz um ebenso viel von einander differiren wie Schwefelwasserstoff etc. von Wasser.

$C_2H_5.OH$	$CH_3.CO_2H$	$C_6H_5.CO_2H$	
Alkohol	Essigsäure	Benzoësäure	
$C_2H_5.SH$	$CH_3.COSH$	$C_6H_5.COSH$	$C_6H_5.CS_2H$
Mercaptan	Thioessigsäure	Thiobenzoësäure	Dithiobenzoësäure.

Der Schwefelwasserstoff spielt die Rolle einer schwachen Säure, und dem entsprechend sehen wir das Mercaptan sich viel leichter mit Metalloxyden (besonders HgO, CuO, PbO..) verbinden, als der Alkohol. — Der Schwefel hat zu den schweren Metallen eine besonders starke Affinität, und dies ist der Grund, warum die Salze der Thioessigsäure mit solchen Metalloxyden nicht sehr beständig sind und leicht Schwefelmetall abscheiden.

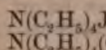
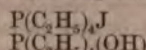
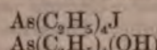
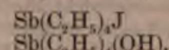
Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den **Stickstoff** durch **Phosphor, Arsen** oder **Antimon,** so unterscheiden sich wiederum die Derivate um ebenso viel von einander wie Phosphor etc. von Stickstoff.

$N(C_2H_5)_3$	$P(C_2H_5)_3$	$As(C_2H_5)_3$	$Sb(C_2H_5)_3$
Triäthylamin	Triäthylphosphin	Triäthylarsin	Triäthylstibin.

Das **Triäthylamin** ist eine starke Base. **Triäthylphosphin** verbindet sich — obwohl schwer — mit Säuren. Dafür ist dieser Körper geneigt, direkt negative Elemente (Chlor, Sauerstoff, Schwefel...) aufzunehmen. **Triäthylarsin** und **Triäthylstibin** verbinden sich überhaupt nicht mit Säuren. Die Affinität zu negativen Elementen ist in ihnen aber dermafsen gesteigert, dass sich das Triäthylstibin z. B. freiwillig an der Luft entzündet.

Der verschiedene Charakter der substituirenden Elemente macht sich in den Eigenschaften der vier analog zusammengesetzten Körper geltend. In den folgenden Derivaten sind aber die charakteristischen Eigenschaften der vier Elemente völlig verwischt.

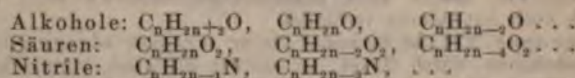
$N(C_2H_5)_4J$	$P(C_2H_5)_4J$	$As(C_2H_5)_4J$	$Sb(C_2H_5)_4J$
$N(C_2H_5)_4(OH)$	$P(C_2H_5)_4(OH)$	$As(C_2H_5)_4(OH)$	$Sb(C_2H_5)_4(OH)$.

Vergleichen wir die Eigenschaften der entsprechenden Jodüre (Bromüre, Chlorüre) oder Oxydhydrate, stets finden wir eine so vollkommene Uebereinstimmung, sowohl in den physikalischen Eigenschaften (Krystallform, Löslichkeit, Farbe etc.) wie in den chemischen, dass es durch blofse qualitative Reaction fast kaum möglich ist, zu bestimmen, welcher von den vier Körpern jedesmal vorliegt. Diesmal ist es die Anhäufung der Kohlenstoffreste $(C_2H_5)_4$, welche bewirkt, dass die unterscheidenden Eigenschaften der Elemente ganz verdeckt werden durch die (basischen) Eigenschaften des Radikals **Aethyl** (C_2H_5).

Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, in wie weit es möglich ist, bei der **Substitution** Analogie in den Eigenschaften der Derivate vorauszusetzen.

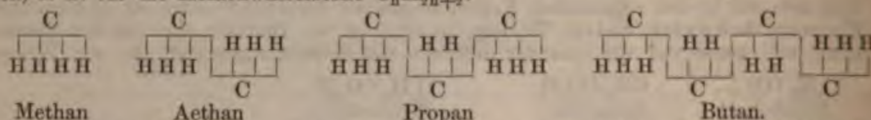
Homologie.

Unter **homologen Verbindungen** versteht man solche, welche durch Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl (CH_3) sich von einander ableiten lassen und in ihrem Verhalten eine große Uebereinstimmung zeigen. Da CH_3 an die Stelle von H tritt, so unterscheiden sich die empirischen Formeln homologer Verbindungen um $n(CH_2) = n(CH_3 - H)$. (SCHIEL, *A.* 43, 107; 110, 141; — GERHARDT, *Traité de chimie organ.* 1, 123). Wird in dem **Sumpfgas** CH_4 ein Atom Wasserstoff durch **Methyl** vertreten, so entsteht das **Aethan** $CH_3(CH_3) = C_2H_6$. Aus diesem geht das **Propan** $C_2H_5(CH_3)$ hervor u. s. f. Wir erhalten auf diese Weise die ganze **homologe** Reihe der schon früher erwähnten Grenzkohlenwasserstoffe CnH_{2n+2}. Diese Formel deutet schon an, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden um CH_2 unterscheidet. Dasselbe bemerken wir an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, CnH_{2n-2} etc. Aus dem **Aethylen** $C_2H_4 = CH_2{:}CH_2$ entsteht das **Propylen** $C_3H_6 = CH_2{:}CH(CH_3)$; aus dem **Acetylen** $C_2H_2 = CH \vdots CH$ das **Allylen** $C_3H_4 = CH \vdots C(CH_3)$ etc. Aber auch **alle übrigen Kohlenverbindungen**, die sauerstoffhaltigen, stickstoffhaltigen etc., lassen sich in homologe Reihen ordnen:



Alkohole: $C_nH_{2n+2}O$, $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-2}O$ . . .
Säuren: $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ . . .
Nitrile: $C_nH_{2n-1}N$, $C_nH_{2n-3}N$, . . .

Dass bei dem systematischen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen immer ein Methylrest an die Stelle von Kohlenstoff tritt, folgt aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes. Nimmt man die graphische Darstellung zu Hülfe, so ergiebt sich dies sehr augenscheinlich, z. B. für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}:

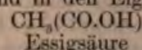


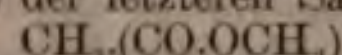
Methan Aethan Propan Butan.

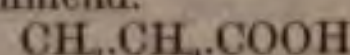
Vom **Propan** C_3H_8 angefangen, sieht man, wie für jedes weitere Kohlenstoffatom sich in der Mitte die Differenz CH_2 anhäuft, während an beiden Endpunkten stets zweimal der Methylrest vorhanden ist. Höchst charakteristisch für homologe Verbindungen ist, dass sie in allen ihren Eigenschaften — chemischen sowohl wie physikalischen — eine auffallende Uebereinstimmung zeigen. Hat man das Verhalten eines Gliedes einer homologen Reihe ermittelt, so kennt man damit im großen Ganzen das Verhalten aller übrigen Homologen. Durch diesen äußerst wichtigen Umstand wird das Studium der zahllosen organischen Verbindungen sehr wesentlich vereinfacht und erleichtert. Etwas Aehnliches bietet in der Mineralchemie die Klassifikation der Elemente nach dem „natürlichen" Systeme. So bilden Lithium, Natrium, Kalium etc., — Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum etc. jedes eine Gruppe von Elementen, die man homolog nennen könnte. In der That bilden alle Elemente einer Gruppe Verbindungen mit anderen Elementen von gleicher Zusammensetzung, und diese Verbindungen (z. B. LiOH, NaOH, KOH, oder NaHS, KHS etc.) zeigen wieder viele Aehnlichkeiten. Zugleich nimmt vom ersten bis zum letzten Gliede das Atomgewicht immer zu. Dabei bleibt aber nicht ausgeschlossen, dass ein jedes Element sich von den übrigen derselben Gruppe durch charakteristische Eigenthümlichkeiten unterscheidet. Auch bei den homologen organischen Verbindungen gewahren wir einzelne Unterschiede, dieselben sind aber nicht so zahlreich wie die Aehnlichkeiten, und in den meisten Fällen lassen sich die Unterschiede a priori bestimmen. Ganz wie bei den analogen Elementen einer Gruppe das Atomgewicht steigt, bemerken wir, dass auch bei den homologen organischen Verbindungen das Molekulargewicht steigt, und zwar hier ganz stetig um $nCH_2 = n \times 14$. Bei den Elementen einer Gruppe nimmt mit wachsendem Atomgewicht die chemische Energie meistens ab, das Atom wird eben träger, seine Verbindungen weniger beständig. Dasselbe findet in den homologen Reihen statt: Ameisensäure CH_2O_2 und Essigsäure sind ätzend saure Flüssigkeiten, während die homologe Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (man denke nur an die aus fast reiner Stearinsäure bestehenden Stearinlichte) äußerlich sehr von diesen Säuren abweicht. Nichts destoweniger ist die Stearinsäure eine unzweifelhaft einbasische Säure, und von ihr leiten sich fast alle dieselben Derivate ab, die von der analogen Essigsäure bekannt sind.

Bei den **Kohlenwasserstoffen** sind die durch eine allgemeine Formel (wie CnH_{2n+2}, CnH_{2n}, CnH_{2n-2} . . .) ausdrückbaren Glieder einer Reihe **homolog** und in den Eigenschaften **analog**. In jenen Kohlenstoffverbindungen, in welchen außer Wasserstoff noch andere Elemente vorhanden sind, tritt aber nur dann Homologie ein, wenn diese **anderen Elemente auf dieselbe Art mit dem Kohlenstoff verbunden sind.**

Propionsäure $C_3H_6O_2$ und Essigsäure-Methylester $C_3H_6O_2$ unterscheiden sich beide von der Essigsäure $C_2H_4O_2$ um $1CH_2$, beide gehen aus dieser Säure durch Eintritt von CH_3 an die Stelle von H hervor, und doch ist nur die Propionsäure mit der Essigsäure homolog und in den Eigenschaften mit der letzteren Säure übereinstimmend.



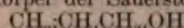


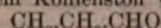


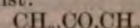
Essigsäure — Essigsäure-Methylester — Propionsäure.

In der Propionsäure, sowie in der Essigsäure, sind **beide** Atome Sauerstoff an **ein und dasselbe** Kohlenstoffatom gebunden, und die freie Affinität des Sauerstoffes durch **Wasserstoff** gesättigt, während im Essigsäure-Methylester das eine Sauerstoffatom mit **zwei Kohlenstoffatomen** zusammenhängt.

Man ersieht aus diesem Beispiel, wie nothwendig es in der organischen Chemie ist die empirischen Formeln in rationelle aufzulösen. Noch auffallender ist das folgende Isomerieverhältniss. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung ist für einen Körper die Formel C_3H_6O festgestellt worden. Damit ist jedoch über die **Natur** des Körpers nicht sehr viel ausgesagt. Derselbe kann den Alkoholen $CnH_{2n}O$, den Aldehyden $CnH_{2n}O$ oder den Ketonen $C_nH_{2n}O$ angehören. Es kommt eben alles darauf an, zu ermitteln, wie in dem Körper der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden ist:

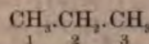


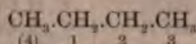


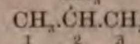


Allylalkohol — Propionaldehyd — Dimethyl-Keton.

Der systematische Aufbau aller Glieder einer homologen Reihe gelingt — eine gleichartige Bindung aller übrigen Elemente mit dem Kohlenstoff vorausgesetzt — wenn man von den einfachsten Vertretern eines jeden Typus (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc.) ausgeht und nun consequent den Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Hier stöfst man sehr bald auf isomere Körper. Vom **Propan** C_3H_8 leiten sich **zwei Butane** C_4H_{10} ab:

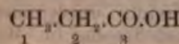


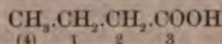


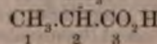


Propan — Normal-Butan — Isobutan.

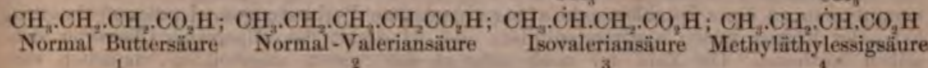
je nachdem nämlich am **ersten** (oder was dasselbe ist am **dritten**) Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff durch Methyl, oder am **zweiten**, d. h. mittleren, ersetzt ist. Im letzteren Falle resultirt das Isobutan, d. h. ein Kohlenwasserstoff, in welchem **ein** Kohlenstoffatom mit **drei** anderen verbunden ist. Je höher man in der Reihe hinaufsteigt, um so mehr wächst die Zahl der Isomeren.

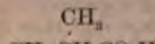


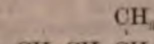


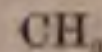


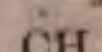
Propionsäure — Normal-Buttersäure — Isobuttersäure.

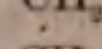


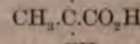








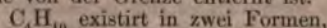


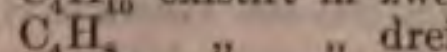


Isobuttersäure — Methyläthylessigsäure (4) — Trimethylessigsäure (5).

Von der Propionsäure leiten sich nur **zwei** Säuren $C_4H_8O_2$ ab, von den beiden Buttersäuren $C_4H_8O_2$ aber **vier** Säuren $C_5H_{10}O_2$. Von der Normal-Buttersäure leiten sich **drei** Säuren $C_5H_{10}O_2$ ab. In der Isobuttersäure führt die Vertretung von Wasserstoff, in einer der beiden Methylgruppen, zu einer und derselben Methyläthylessigsäure, deren Bildung auch von der Normal-Buttersäure abgeleitet werden kann. Die Ersetzung des einen Wasserstoffatomes an den Kohlenstoffatom —CH— führt aber zur **vierten** Säure $C_5H_{10}O_2$.

Noch früher tritt die Isomerie ein bei den ungesättigten Verbindungen, und zwar um so früher, je weiter die Reihe von der Grenze entfernt ist.





Vom **Acetylen** CH:CH scheint sich nur **ein** Glied C_3H_4 abzuleiten, nämlich $CH_3.C:CH$. Es giebt aber **zwei** Kohlenwasserstoffe C_3H_4, weil man die Affinitäten zwischen den drei Kohlenstoffatomen auch anders vertheilen kann:

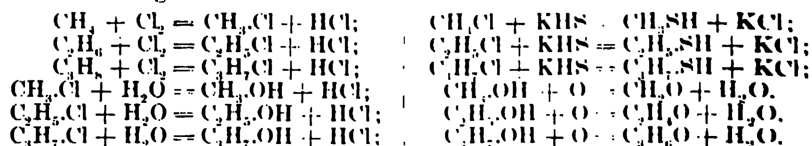


$CH_3.C \vdots CH$ (1) und $CH_2:C:CH_2$. (2)

Beide Kohlenwasserstoffe sind **homolog** mit **Acetylen**, obgleich nur die Formel des ersten Isomeren eine direkte Vertretung von H durch CH_3 wahrnehmen lässt. Beide Kohlenwasserstoffe verbinden sich, ganz wie das Acetylen, mit **vier** Atomen Chlor, Brom, Jod. Beide verhalten sich gleich gegen H_2SO_4, HJ etc. und zeigen nur in ihrem Verhalten gegen gewisse Metallsalzlösungen einen Unterschied. Das **Allylen** (1) $CH_3.C \vdots CH$ giebt nämlich, ganz wie das **Acetylen**, einen Niederschlag in den ammoniakalischen Lösungen von Silberoxyd oder Kupferoxydul. Diese Eigenschaft geht dem **Allylen** (2) $CH_2:C:CH_2$ ab. Das Letztere enthält eben nicht **ein** an dreifach gebundenen Kohlenstoff geknüpftes Wasserstoffatom, wie Acetylen $CH \vdots CH$ und Allylen (1) $CH_3.C \vdots CH$. Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind darum in ihren Eigenschaften besonders übereinstimmend.

Betrachten wir nun näher einzelne Umwandlungen, deren eine homologe Reihe organischer Verbindungen fähig ist. Bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan C_2H_6 entsteht gechlortes Aethan C_2H_5Cl. $C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$. Das gechlorte Aethan tritt leicht in doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat etc. $C_2H_5Cl + KHS = C_2H_5.SH + KCl$. Beim Erhitzen mit viel Wasser geht es in Weingeist über. $C_2H_5Cl + H_2O = C_2H_5.OH + HCl$. Der Weingeist wird von Oxydationsmitteln zunächst in Aldehyd C_2H_4O($C_2H_5.OH + O = C_2H_4O + H_2O$) und dann in Essigsäure $C_2H_4O_2$($C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$) übergeführt. Ist eine solche Reihe von Umsetzungen für **ein** Glied der Reihe C_nH_{2n+2} ermittelt, so bringt das Wesen der Homologie es mit sich, dass ähnliche Umwandlungen mit jedem anderen Gliede dieser Reihe ausführbar sein müssen, was nun auch thatsächlich der Fall ist.

Wir erhalten folgende Uebersicht von Reaktionen:



$CH_4 + Cl_2 = CH_3.Cl + HCl$;	$CH_3Cl + KHS = CH_3SH + KCl$;
$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$;	$C_2H_5Cl + KHS = C_2H_5.SH + KCl$;
$C_3H_8 + Cl_2 = C_3H_7Cl + HCl$;	$C_3H_7Cl + KHS = C_3H_7.SH + KCl$;
$CH_3.Cl + H_2O = CH_3.OH + HCl$;	$CH_3.OH + O = CH_2O + H_2O$.
$C_2H_5.Cl + H_2O = C_2H_5.OH + HCl$;	$C_2H_5.OH + O = C_2H_4O + H_2O$.
$C_3H_7.Cl + H_2O = C_3H_7.OH + HCl$;	$C_3H_7.OH + O = C_3H_6O + H_2O$.

Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} sind also die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$, aus diesen die Mercaptane $C_nH_{2n+2}S$ und Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ hervorgegangen, die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ gehen in die Aldehyde $C_nH_{2n}O$ über, letztere in die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ etc.

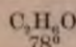
Aus der **homologen** Reihe der Kohlenwasserstoffe sind auf diese Weise neue Reihen von Verbindungen entstanden, die wiederum unter sich **homolog** sind. Diejenigen Körper nun, welche durch allgemein anwendbare Reaktionen in einander übergeführt werden können und daher im Allgemeinen eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, nennt man **heterologe Verbindungen**. Ordnet man die Kohlenstoffverbindungen in **homologe** Reihen und fügt die **heterologen** Reihen an einander, so kommt man zu einer Totalübersicht **aller** organischen Verbindungen. In diesem System hat jeder Körper seinen bestimmten Platz und ist damit der allgemeine Charakter desselben bestimmt. Die Zahl der noch nicht in das System eingereihten, natürlich vorkommenden Kohlenstoffverbindungen, ist gegenüber jener der genau klassificirten Körper eine sehr geringe, und diese Anzahl nimmt fortwährend ab. Aus den Umwandlungen und Spaltungen eines Körpers von unbekannter Constitution suchen wir uns eine Anschauung über die Bindungsverhältnisse der Elemente zu verschaffen. Wir stellen also eine rationelle Formel auf und prüfen dieselbe durch synthetische Versuche. Ist die künstliche Darstellung des Körpers gelungen, so ist er damit auch in das System eingereiht. Zu den einstweilen außerhalb des Systems stehenden Körpern gehören die meisten Alkaloïde und Zuckerarten. Die Umwandlungen eines so werthvollen Körpers wie das **Chinin** sind zu wenig erforscht, um zu einer rationellen Formel für dasselbe zu führen, und wir sind daher von der künstlichen Darstellung dieses Körpers noch weit entfernt.

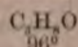
Sehr treffend erläutert GERHARDT (*Traité de chimie organ.* I, 127) die Klassificirung der organischen Verbindungen in homologe und heterologe (isologe) Reihen durch ein Kartenspiel. Man lege alle Karten von gleichem Werthe in Vertikalreihen und alle Karten von gleicher Farbe in Horizontalreihen. Fehlt nun eine Karte, so giebt die Vertikalreihe ihren Werth, die Horizontalreihe ihre Farbe an, d. h. die Karte ist a priori vollständig bestimmt. Genau so verhält es sich in dem System der organischen Chemie. Gesetzt es fehle in der obigen Tabelle (S. 34) das Glied $C_3H_8O = C_3H_7.OH$, so giebt uns die Vertikalreihe an, der Körper gehöre zu den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Er muss durch Oxydation in ein Aldehyd $C_nH_{2n}O$ und dann in die Säure $C_3H_6O_2$ übergehen. Die Horizontalreihe giebt dann weiter an, auf welche Art der Körper C_3H_8O aus dem Kohlenwasserstoff C_3H_8 künstlich dargestellt werden kann.

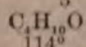
Ueberblicken wir das System der organischen Chemie, wie es uns gegenwärtig vorliegt, so gewahren wir in demselben noch viele Lücken. Allein die Ausfüllung dieser Lücken ist nur noch eine Frage der Zeit. Die Aufsuchung und Darstellung der fehlenden Körper hat nur in einigen Reihen noch einen besonderen Werth. Im Allgemeinen tritt das Interesse an homologen Verbindungen zurück im Verhältnisse zur Auffindung neuer homologer Reihen oder von neuen Verknüpfungen der schon bekannten Reihen.

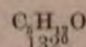
In welcher Weise die Lehre von der Homologie dazu geführt hat, neue Körper aufzufinden oder künstlich darzustellen, mögen folgende Beispiele erläutern.

I. Schon lange hatte man im Fuselöl von der Bereitung des Weingeistes einen Körper $C_5H_{12}O$ entdeckt, der dem Weingeist C_2H_6O homolog war. Der Weingeist siedet bei 78°, der (Isoamyl-) Alkohol $C_5H_{12}O$ bei 132°. Beim Destilliren des Fuselöles von verschiedener Abkunft beobachtet man, dass der Siedepunkt nicht sofort von 78° auf 132° steigt: es gehen erhebliche Antheile zwischen diesen Temperaturen über. Nun ist es eine bei homologen Verbindungen häufig constatirte Erscheinung, dass der Siedepunkt der homologen Glieder constant um eine bestimmte Anzahl Grade steigt. War schon der Amylalkohol $C_5H_{12}O$ ein homologes Glied des Weingeistes, so lag die Vermuthung nahe, dass die niedriger siedenden Antheile des Fuselöls auch aus Homologen des Weingeistes beständen. Für deren Siedepunkte hätte man, da $\frac{133-78}{3} = 18°$ ist:


C_2H_6O 78°


C_3H_8O 96°


$C_4H_{10}O$ 114°


$C_5H_{12}O$ 132°.

Und in der That, als WÜRTZ die um etwa 114° siedenden Antheile der Fuselöle getrennt auffing, gelang es ihm, den (Iso-)Butylalkohol $C_4H_{10}O$ aufzufinden. Von demselben Gesichtspunkte geleitet, hat dann später CHANCEL den Propylalkohol C_3H_8O, ebenfalls im Fuselöl, entdeckt.

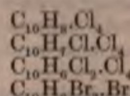
II. Das Leucin $C_6H_{13}NO_2$ wurde im thierischen Organismus und bei vielen Zersetzungen von Thierstoffen beobachtet. Seiner Formel und seinen Eigenschaften nach war es homolog mit dem Glycin $C_2H_5NO_2$ und dem Alanin $C_3H_7NO_2$. Nun lässt sich aber Alanin darstellen durch Behandeln von Bromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ mit Ammoniak $C_2H_3BrO_2 + NH_3 = C_2H_5NO_2 + HBr$. War das Leucin wirklich mit Alanin homolog, so brauchte man nur die analoge Reaktion mit der homologen Bromcapronsäure vorzunehmen: $C_6H_{11}BrO_2 + NH_3 = C_6H_{13}NO_2 + HBr$. HÜFNER (*J. pr.* [2], 1, 6) führte diese Reaktion aus und stellte so das Leucin künstlich dar.

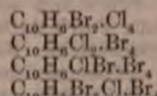
Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

In den physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen bemerkt man sehr häufig Regelmäfsigkeiten und Gesetzmäfsigkeiten, die oft einen Einblick in die Constitution der Verbindungen gewähren. Am meisten beobachtet man Regelmäfsigkeiten in den Eigenschaften bei homologen und isomeren Körpern.

Krystallform.

Isomorphie findet häufig statt bei homologen Verbindungen und bei Substitutionsprodukten. Die Alaune des Methyl-, Aethyl- und Isoamylamins krystallisiren sämmtlich regelmäfsig (ALTH, *A.* 91, 174) $(CH_3)NH_2.Al.H(SO_4)_2 + 12\,H_2O$; $C_2H_5NH_2.Al.H(SO_4)_2 + 12\,H_2O$; $(C_5H_{11}NH_2)Al.H.(SO_4) + 12\,H_2O$. Die Platindoppelsalze des Tetramethyliums und Trimethyläthyliums krystallisiren regulär: $(N(CH_3)_4Cl)_2.PtCl_4$; $(N(CH_3)_3(C_2H_5)Cl)_2.PtCl_4$, — aber die Platinsalze von Dimethyldiäthylium, Methyltriäthylium und Tetraäthylium krystallisiren quadratisch (KLEIN, *A.* 181, 368): $(N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl)_2.PtCl_4$; $(N(CH_3)(C_2H_5)_3Cl)_2PtCl_4$; $(N(C_2H_5)_4Cl)_2.PtCl_4$. Folgende Naphtalinderivate krystallisiren sämmtlich monoklin (HINTZE, *B.* 6, 177):


$C_{10}H_8.Cl_4$
$C_{10}H_7Cl.Cl_4$
$C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$
$C_{10}H_6Br_2.Br_4$


$C_{10}H_6Br_2.Cl_4$
$C_{10}H_6Cl_2.Br_4$
$C_{10}H_6ClBr.Br_4$
$C_{10}H_5Br_2Cl.Br_4$

An den Benzolderivaten beobachtete GROTH (*B.* 3, 449) eine gesetzmäfsige Aenderung der Krystallform, sobald der Wasserstoff im Benzol durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird. GROTH bezeichnet diese Erscheinung als Morphotropie. Dieselbe besteht darin, dass

1. Bei der Substitution von Wasserstoff durch HO oder NO_2 bleiben zwei Axen (a und b) ungeändert, und nur die dritte Axe (c) ändert sich: sie wird gröfser für jede neu eintretende Gruppe NO_2. Benzol C_6H_6, Phenol $C_6H_5(OH)$, Resorcin $C_6H_4(OH)_2$; o-Nitro-

phenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$, m-Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ und Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(O$ krystallisiren sämmtlich rhombisch. Das Axenverhältniss ist aber folgendes:

	a	: b :	c
Benzol	0,891	1	0,799
Resorcin	0,910	1	0,540
o-Nitrophenol	0,873	1	(0, 60 ?)
m-Dinitrophenol	0.933	1	0,753
Pikrinsäure	0,937	1	0,974.

2. Bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor, Brom, Jod geht das Krys system in ein weniger regelmäſsiges über. Dasselbe scheint der Fall zu sein bei Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl:

C_6H_6 — rhombisch	p $C_6H_4Cl_2$ / p $C_6H_4Br_2$	— monoklin
p-Chloranilin	$C_6H_4Cl.NH_2$	— rhombisch
p-Chlortoluidin	$C_6H_3(CH_3)Cl.NH_2$	— monoklin.

An den oben angeführten Naphtalinderivaten beobachtete HINTZE die Axenverhältnisse:

	a	: b :	c
$C_{10}H_8Cl_4$	0,7673	1	0,7003
$C_{10}H_7Cl.Cl_4$	0,7927	1	0,7469
$C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$	0,75214	1	1,1235

Ferner ersieht man, dass das Brom beliebig viel Chloratome ersetzen kann, o dass die Isomorphie aufhört. Chlor und Brom sind also isomorphotrop. Natür kann dies nur stattfinden, sobald das Brom genau dieselbe Stelle im Molekül der V bindung ersetzt, welche das Chlor inne hatte.

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe sind wenig oder gar nicht löslich in Wasser. Von sauerstoffhaltigen Körpern sind jene meist leichter in Wasser löslich, die mehr Sauer enthalten. — In Alkohol lösen sich die meisten organischen Körper. — In Aether lö sich sehr viele Körper, namentlich Kohlenwasserstoffe, Säuren und Basen. Die me atomigen Alkohole (Glycerin etc.) sind in Aether unlöslich.

Bei homologen Gliedern der Fettreihe (Alkohole, Säuren, Aldehyde etc.) nimmt Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

Die Körper der aromatischen Reihe sind im Allgemeinen wenig löslich in Wa namentlich viel weniger als die entsprechenden Repräsentanten der Fettreihe.

Wird ein Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht, in de er sich lösen kann, so theilt er sich stets zwischen beiden Lösungsmitteln nach ei einfachen Verhältniss. Die von einem gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten gelö Mengen stehen unter sich in einem constanten Verhältniss (Theilungscoëfficie Dieser Coëfficient ist unabhängig von dem relativen Volumen der beiden Lösungsmittel, abhängig von der Concentration und Temperatur. (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *J.* 1869,

Gramme Bernsteinsäure in 10 ccm (bei 15°) der wässerigen	ätherischen Lösung	Theilungscoëfficient
0,486	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0

Als praktische Regel ergiebt sich aus dieser Thatsache, dass, wenn man einen Kö aus einer wässerigen Lösung durch Aether ausschütteln will, es irrationel ist, nur ei und mit viel Aether auszuschütteln. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man wie holt mit kleinen Mengen Aether schüttelt.

Hat man 2 Körper und 2 Lösungsmittel, so theilen sich die beiden Körper zwisch die Lösungsmittel gerade so, wie wenn jeder Körper allein vorhanden wäre.

Sehr bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass Cinchonin in einem Gemisch von A kohol und Chloroform löslicher ist, als in jeder von diesen Flüssigkeiten für sich (OU MANS, *A.* 166, 74).

	100 Thl. Alkohol	lösen	= 0,77	Thl. Cinchonin
	100 „ Chloroform	„	= 0,28	„ „
22,8 Thl. Alkohol +	77,2 „ $CHCl_3$	„	= 5,88	„ „

Specifisches Gewicht. — Specifisches Volumen.

Als **specifisches Volumen** bezeichnet man den Quotienten aus Molekulargewicht p und Dichte d, also die Gröfse $\frac{p}{d}$.

Schröder (*B.* 10, 848, 1871) hat die specifischen Volume einer Reihe homologer Silbersalze bestimmt und dabei beobachtet, dass die specifischen Volume constant um etwa 1,15 für jedes CH_2 wachsen:

Silber-Acetat	$Ag \cdot C_2H_3O_2$	Spec. Vol. = 51,6	Differenz
„ -Propionat	$Ag \cdot C_3H_5O_2$	„ = 66,7	15,1
„ -Butyrat	$Ag \cdot C_4H_7O_2$	„ = 82,9	„ 16,2
Silber-Isovalerat	$Ag . C_5H_9O_2$	„ = 99,0	„ 16,1
„ -Capronat	$Ag \cdot C_6H_{11}O_2$	„ = 118,8	„ 19,8
„ -Caprylat	$Ag . C_8H_{15}O_2$	„ = 143,6	„ 2 × 12,4
			Mittel = 15,4
„ -Oxalat	$Ag_2 \cdot C_2H_2O_4$	„ = 60,9	} = 25,8 = 2 × 12,9.
„ -Succinat	$Ag_2 \cdot C_4H_4O_4$	„ = 86,7	

Aehnlich verhalten sich einige Golddoppelsalze:

$(C_2H_5)_2NH . HCl \cdot AuCl_3$	Spec. Vol. = 169,1	} = 2 × 15,6.
$(C_2H_5)_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$	„ = 200,3	

Die specifischen Volume vieler **Benzolderivate** lassen sich als Multipla der *Stere* 5,91 auffassen (Schröder, *B.* 12, 566, 1613).

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	= 16 × 5,91 = 94,56	(beob. = 94,3)
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	= 17 × 5,91 = 100,47	(beob. = 100,5)
Naphtalin	$C_{10}H_8$	= 19 × 5,91 = 112,29	(beob. = 111,9)
p-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	= 17 × 5,91 = 100,47	(beob. = 100,5).

Specifische Volume flüssiger Körper.

Da das spec. Gewicht von Flüssigkeiten sehr von der Temperatur abhängt, so erscheint es erforderlich, um zu Gesetzmäfsigkeiten bei den spec. Volumen zu gelangen, die Bestimmungen des spec. Gewichts bei einer einheitlichen Temperatur vorzunehmen. Als solche hat Kopp (*A.* 46, 212; 92, 1) die Siedetemperatur der Körper vorgeschlagen. Wenn der Siedepunkt einer Verbindung hoch liegt, so ist die Bestimmung des spec. Gewichtes beim Siedepunkte mühsam auszuführen. (Einen hierzu geeigneten Apparat beschreibt Ramsay, *B.* 12, 1024; *Fr.* 19, 60.) Man bestimmt dann das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur und ermittelt aufserdem die Ausdehnung des Körpers im **Dilatometer** (Kopp, *A.* 94, 269).

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Man benutzt dazu gewöhnlich kugel- oder flaschenförmige Glasgefäfse, die am Halse eine Marke haben. Sehr bequem und genau ist der Sprengel'sche Apparat (*Fr.* 13, 162). Eine U-förmige Röhre ist beiderseits kapillar ausgezogen (Fig. 29). Das Rohr fasst etwa 18 ccm und hat einen äufseren Durchmesser von 11 mm.



Fig. 29.

Das eine ausgezogene Ende a ist kürzer und am Ende enger ausgezogen, als das längere Seitenrohr b, welches einen inneren Durchmesser von $^1/_2$ mm besitzt. Nahe bei der Biegung hat b einen Strich. Man füllt das Instrument durch Eintauchen von b in die Flüssigkeit und Saugen (durch ein Kugelrohr) bei a. Das gefüllte Instrument kommt in ein Wasserbad von constanter Temperatur. Durch Berühren von a mit Fliesspapier entfernt man so lange Flüssigkeit aus dem Apparate, bis die Flüssigkeit bei b steht. Ist zu viel Flüssigkeit entfernt worden, so nähert man a einem Glasstab, an welchem ein Tropfen der Flüssigkeit hängt. Bei sehr flüchtigen Substanzen müssen die Haarröhrchen verschlossen werden.

In der Fettreihe nimmt das spec. Gewicht der Glieder einer homologen Reihe, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte, ab. Das Gleiche hat Luginin (*A. ch.* [4] 11, 453) an den Homologen des Benzols, in der aromatischen Reihe, nachgewiesen.

		Spec. Gew. bei 0°.			Spec. Gew. bei 0°.
Benzol	C_6H_6	0,8995	Xylol	C_8H_{10}	0,8770
Toluol	C_7H_8	0,8841	Cymol	$C_{10}H_{14}$	0,8732

Die specifischen Volume beim Siedepunkte sind für eine beträchtliche Anzahl von Körpern von KOPP bestimmt worden (*A.* 92, 1; 94, 267; 95, 307; 96, 153 und 9- 100, 19). KOPP ist dabei zu folgenden Schlüssen gelangt (*A.* 96, 171):

1. Isomere Körper haben gleiches specifisches Volumen:

Essigsäure, Methylformiat	$C_2H_4O_2$	— 63,6; — 63,4	Propionsäure, Aethylformiat, Methylacetat	$C_3H_6O_2$	— 85,4; — 85,3; — 84,8

2. Bei homologen Gliedern einer Reihe wächst das spec. Volumen um 22 für je Zusammensetzungsdifferenz CH_2.

Alkohole:		Differenz	Säuren:		Differenz
CH_4O	— 42,1	20,1	CH_2O_2	— 41,4	22,3
C_2H_6O	— 62,2	3 × 20,6	$C_2H_4O_2$	— 63,7	21,7
$C_5H_{12}O$	— 124,0		$C_3H_6O_2$	— 85,4	21,7
			$C_4H_8O_2$	— 107,1	23,6
			$C_5H_{10}O_2$	— 130,7	

3. Nach BERTHELOT (*A. ch.* [3] 48, 322) lässt sich das spec. Volumen einer Verbindung aus dem spec. Volumen ihrer Componenten berechnen. Der Weingeist C_2H_6O verbindet sich mit Essigsäure $C_2H_4O_2$ zu $C_4H_8O_2$, unter Austritt von Wasser.

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_4H_8O_2 + H_2O.$$

Spec. Gew. des Alkohols = 62,2
„ der Essigsäure = 63,7
125,9
„ des Wassers = 18,8
„ des Essigäthers = 107,1 (berechnet)
= 107,6 (beobachtet).

Durch Vergleichen der specifischen Volume der verschiedenartigsten Körper ist KOPP darauf geführt worden, den Elementen, in flüssigen organischen Verbindungen, ein bestimmtes specifisches Volumen zuzuschreiben.

Spec. Vol. des Kohlenstoffes = 11
„ „ Wasserstoffes = 5,5
„ „ Sauerstoffes = 7,8, wenn der Sauerstoff mit einer Affinität an ein Kohlenstoffatom hängt;
„ „ „ = 12,2, wenn der Sauerstoff mit zwei Affinitäten an ein Kohlenstoffatom hängt.
„ „ Chlors = 22,8
„ „ Broms = 27,8
„ „ Jods = 37,5
„ „ Stickstoffes = 2,3 (in den Ammoniakbasen);
„ „ „ = 8,6 (in den Nitroderivaten, NO_2 = 33);
„ „ „ = 17 (in den Cyanverbindungen);
„ „ Schwefels = 22,6, wenn der Schwefel mit einer Affinität am Kohlenstoffatom hängt;
„ „ „ = 28,6, wenn der Schwefel mit zwei Affinitäten am Kohlenstoffatom hängt.

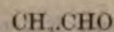
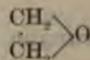
Man erhält das theoretische specifische Volumen einer Verbindung durch Addition der spec. Volume der Elemente.

Weingeist $C_2H_5.OH$		Essigsäure $CH_3.CO.OH$	
C_2	= 22	C_2	= 22
H_6	= 33	H_4	= 22
O	= 7,8	O	= 7,8
	= 62,8 (berechnet)	O	= 12,2
	= 62,2 (beobachtet).		= 64,0 (berechnet)
			= 63,7 (beobachtet).

Höchst interessant ist die Thatsache, dass einigen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) ein verschiedenes spec. Volumen zukommt, je nach der Art, wie diese Elemente mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Es wird auf diese Weise möglich aus dem spec. Volumen, also aus einer bloßen Bestimmung des spec. Gewichtes, die Constitution von organischen Verbindungen zu ermitteln.

Aldehyd und Aethylenoxyd besitzen beide die Molekularformel C_2H_4O, es hat aber das Aldehyd ein spec. Vol. = 56,4, das Aethylenoxyd ein spec. Vol. = 50,6.

Je nachdem das Sauerstoffatom mit einer oder mit zwei Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, berechnen sich zwei verschiedene specifische Volume:

	
$C_2 = 22$	$C_2 = 22$
$H_4 = 22$	$H_4 = 22$
$O = 12{,}2$	$O = \ \ 7{,}8$
56,2	51,8

Demnach kommt dem Aldehyd die Formel $CH_3.CHO$ und dem Aethylenoxyd die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}{>}O$ zu, übereinstimmend mit der auf chemischem Wege ermittelten Constitution dieser Körper.

Andere Werthe für das theoretische specifische Volumen der Elemente schlugen vor:

Buff (*A. Spl.* 4, 155). Er findet das spec. Volumen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome $-C:C-$ (in den ungesättigten Verbindungen) etwas gröſser als 11 für jedes C_1. Für zweiwerthigen Schwefel findet er $= 27{,}8$—$28{,}8$; für vierwerthigen $= 22{,}6$; für sechswerthigen $= 12{,}0$.

Ramsay (*B.* 12, 1024): Sauerstoff $= 3{,}49$ und $5{,}65$; Schwefel $= 10{,}27$ und $12{,}79$ Stickstoff in Cyanverbindungen $= 8{,}3$; in Basen der Pyridinreihe ungefähr 4,0 und im Pyrrol $= 9{,}12$.

Experimentaluntersuchungen über spec. Volume: Jungfleisch (*J.* 1867, 36), Spec. Volumen des Benzols, seiner Chlorderivate und Chloradditionsprodukte. — Theoretische Betrachtungen über spec. Volume: Mendelejew (*J.* 1858, 29); Tschermak, (*A.* 112, 129 und 114, 25); Persoz (*J.* 1865, 29 und 33); Hinrichs (*J.* 1868, 26); R. Hermann (*J. pr.* [2] 13, 395; 17, 49).

Cohäsion.

Bezeichnet s = das spec. Gewicht und a^2 = den Capillaritäts-Coëfficienten einer Flüssigkeit, so ist die Cohäsion c

$$c = a^2 \cdot s.$$

Das Produkt aus dem Molekulargewicht p und der Cohäsion bezeichnet Mendelejew (*J.* 1860, 6) als Molekularcohäsion $(= p \cdot a^2 \cdot s)$.

Die Molekularcohäsion wächst bei homologen Substanzen proportional der Zunahme des Molekulargewichtes. Die Gröſse, um welche die Molekularcohäsion wächst, ist verschieden in verschiedenen homologen Reihen.

Metamere Substanzen zeigen nahezu dieselbe Molekularcohäsion.

Die Zahl, welche die Molekularcohäsion einer Verbindung ausdrückt, ist nicht gleich der Summe der Molekularcohäsionen der Elemente. Die Zunahme des Kohlenstoffes z. B. bedingt bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung dieser Zahl.

Der Capillaritäts-Coëfficient a^2 wird aus der Höhe (h mm) abgeleitet, bis zu welcher der unterste Meniscus in einer Capillarröhre vom Radius (r mm) gehoben wird. Es ist nämlich $h = \frac{3\,a^4}{3\,a^2 \cdot r + r^3}$ (Mendelejew).

Wilhelmy (*J.* 1864, 6) bezeichnet als Capillaritäts-Coëfficienten (α) das Gewicht der Flüssigkeit, welche an einem eingetauchten festen Körper für die Längeneinheit der Contactlinie (1 mm) capillar gehoben wird. Dieser Capillaritäts-Coëfficient steht zu jenem von Mendelejew im Verhältniss $a = \frac{a^2 \cdot s}{2}$.

Nach Wilhelmy haben homologe Substanzen gleiche Capillaritäts-Coëfficienten. — Isomere Verbindungen haben nur bei verwandtem chemischen Charakter gleiche Capillaritäts-Coëfficienten.

Oberflächenspannung.

In wässerigen Lösungen von Alkoholen oder Säuren der Fettreihe, mit gleicher Oberflächenspannung, stehen die Volumprocente an Alkohol und Säure in einem constanten Verhältniss, das unabhängig ist von der Gröſse der Spannung (Duclaux, *A. ch.* [5] 13, 100).

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Amagat (*J.* 1877, 70) hat die Zusammendrückbarkeit von Holzgeist, Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzol u. s. w. bestimmt. Es liegen nur die Zahlenwerthe vor; allgemeine Folgerungen sind noch nicht abgeleitet worden.

Volumänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten.

Beobachtungen an Alkohol und Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff u. s. w.: BUSSY, BUIGNET (J. 1864, 68).

Transpiration von Flüssigkeiten.

GRAHAM (A. 123, 90) bestimmte die Zeit (T), innerhalb welcher Flüssigkeiten, unter dem Druck einer Atmosphäre, durch eine Capillarröhre durchfliefsen, und bezog diese Transpirationszeit auf die von Wasser, unter denselben Umständen, als Einheit. Er fand, dass bei homologen Verbindungen (Alkohole und Säuren der Fettreihe) die Transpiration mit steigendem Moleküle wächst.

Alkohole	CH_4O	T = 0,630	Säuren	$C_2H_4O_2$	T = 1,280
	C_2H_6O	= 1,196		$C_4H_8O_2$	= 1,565
	$C_5H_{12}O$	= 3,649		$C_5H_{10}O_2$	= 2,155

PŘIBRAM und HANDL (P., *Beibl.* 3, 329) bezeichnen als **specifische Zähigkeit** (Z) den Ausdruck

$$Z = 100 \cdot \frac{t}{t_w},$$

wo t und t_w die Durchflusszeiten eines gleichen Volumens einer Flüssigkeit (t) und Wasser (t_w), durch dasselbe Capillarrohr bedeuten. Sie fanden, dass:

1. isomere Ester gleiche Zähigkeit besitzen;
2. der Eintritt von Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (NO_2) an die Stelle von Wasserstoff eine Vergrösserung der Zähigkeit bewirkt. Die Vergröfserung beträgt beim Chlor am wenigsten, mehr bei Brom und Jod, am meisten bei NO_2;
3. die Zähigkeit von der Lagerung der Atome abhängt. Sie beträgt z. B. bei den beiden isomeren Toluolderivaten C_7H_7Cl:

bei $C_6H_4Cl.CH_3$ ist z = 58,5 (bei 15°), — bei $C_6H_5.CH_2Cl$ = 84,7 (bei 15°).

Ausflusscoëfficienten homologer Alkohole: GUEROUT, *J.* 1875, 34.

Transpiration von Dämpfen (Benzol): LOTHAR MEYER, *P.* [2], 7, 497.

Siedepunkt.

Bestimmung des Siedepunktes. Bei Siedepunktsbestimmungen darf die Kugel des Thermometers nicht in den siedenden Körper tauchen, sondern nur in den Dampf desselben. Befindet sich nicht der ganze Quecksilberfaden des Thermometers im Dampf — und dies findet bei Destillationen in Retorten gemeiniglich statt — so wird natürlich der Siedepunkt einer Substanz zu niedrig gefunden, weil der aus dem Siedegefäfs herausragende Quecksilberfaden durch die umgebende Luft abgekühlt wird. Man nimmt deshalb die Bestimmung des Siedepunktes in langen Siedekölbchen (Fig. 30) vor, welche es gestatten, den Quecksilberfaden des Thermometers vollständig in den Dampf des siedenden Körpers einzutauchen.

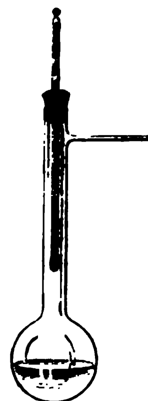


Fig. 30.

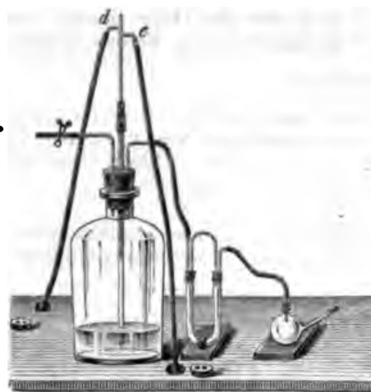


Fig. 31.

Hochsiedende Körper verlangen natürlich lange Siedekölbchen und daher auch entsprechend viel Substanz. Stehen aber von dieser nur kleine Mengen zu Gebote, und muss man in kleinen Kölbchen destilliren, so benutzt man abgekürzte Thermometer, die über dem Quecksilbergefäfs eine Erweiterung haben, und wo die Theilung gleich mit 100° anfängt (ZINCKE, *A.* 161, 95).

Um den Fehler, welcher durch den aus dem Siedegefäfs herausragenden Quecksilberfaden bewirkt wird, zu eliminiren, kann man eine **Correction** anbringen, die nach KOPP (*A.* 94, 263) in folgender Weise ermittelt wird. An die Mitte des Quecksilberfadens, welcher über dem Korke aus dem Siedegefäfs herausragt, bringt man die Kugel eines zweiten Thermometers an. Auf den Kork des Siedegefäfses legt man einen Pappschirm um das Hülfsthermometer, vor dem Einflusse der Wärmequelle, zu schützen.

Der corrigirte Siedepunkt ist $= T + N(T - t) \cdot 0{,}000154$, wo
T = der direkt abgelesene Siedepunkt ist,
t = die Temperatur des Hülfsthermometers,
N = die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes an bis zu T,
0,000154 = die scheinbare Ausdehnung von Quecksilber in Glas.

Bei hochsiedenden Substanzen fällt der „corrigirte" Siedepunkt niedriger aus, als der (durch ein ZINCKE'sches Thermometer) direkt beobachtete, wenn der ganze Quecksilberfaden sich im Dampfe der kochenden Substanz befindet.

Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so kann man nach KOPP für je 2,7 mm unter 760 mm 0,1° dem (corrigirten) Siedepunkt hinzuaddiren. Nach LANDOLT (*A. Spl.* 6, 175) erniedrigt sich der Siedepunkt für je 1 mm unter 760 mm um 0,043° (= 0,116° für 2,7 mm).

Bei gröfserer Abweichung vom normalen Barometerstande ist es angezeigt, bei Siedepunktsbestimmungen, den Druck im Siedegefäfs zu steigern und auf die normale Höhe zu bringen. Ein dazu geeigneter Apparat ist von BUNTE (*A.* 168, 140) beschrieben worden. Derselbe besteht aus einer Druckflasche von 20 cm Durchmesser und 5—6 l Inhalt, welche durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist (Fig. 31). In die eine Oeffnung ist ein kurzes Ableitungsrohr gesteckt, das vermittelst eines dicken Kautschukschlauches mit einem Chlorcalciumrohr und dann mit der Vorlage communicirt. In die zweite Oeffnung passt ein anderes Ableitungsrohr, das durch Kautschuk und Klemmschraube verschlossen werden kann. In die dritte Oeffnung ist ein weites Glasrohr eingesetzt, das bis auf den Boden der Flasche reicht, 10 cm über dem Stopfen hervorragt und einen Kautschukschlauch trägt, durch den ein 60 cm langes Glasrohr luftdicht auf und ab geschoben werden kann. Dieses lange Rohr hat 6 cm von seinem oberen Ende zwei seitlich angeschmolzene Röhren d und e. In die Flasche giefst man Wasser und bringt das lange Steigrohr in eine solche Höhe, dass die seitlichen Ansätze so viele Millimeter von dem Wasserspiegel der Flasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muss, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt. Nun bläst man durch b Luft durch, bis Wasser aus den seitlichen Ansatzröhren ausfliefst, und schliefst dann die Klemmschraube bei b. Das Ansatzrohr e wird mit einer Wasserleitung verbunden, und während der Destillation fliefst fortwährend Wasser von e nach d.

LOTHAR MEYER's Druckregulator (*A.* 165, 303) gestattet, den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen.

STAEDEL und HAHN (*A.* 195, 218 u. *B.* 13, 839) haben einen Apparat construirt, mit dem man Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei jedem beliebigen Druck, Ueberdruck und Unterdruck, vornehmen kann.

Für hochsiedende Körper benutzt man Luftthermometer (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 13, 144; 15, 413; *Bl.* 29, 4). Das von CRAFTS (*A. ch.* [5] 14, 409) beschriebene Luftthermometer ist für chemische Zwecke (Destillationen etc.) besonders geeignet.

Dampftension. Anstatt den Siedepunkt einer Substanz direkt durch Thermometer zu bestimmen, kann man auch die Tension der Dämpfe messen und daraus den Siedepunkt berechnen. Ein solches Verfahren erfordert wenig Substanz und giebt genaue Resultate.

Apparate hierzu von: MAIN, *Fr.* 17, 335; HANDL, PŘIBRAM, *Fr.* 17, 336; JONES, *Fr.* 19, 65.

Gesetzmäfsigkeiten bei Siedepunkten. (Bei höherem Druck treten die Regelmäfsigkeiten schärfer hervor). (STAEDEL, *B.* 13, 840). 1. Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt mit zunehmendem Molekulargewicht. Sind die Homologen von analoger Struktur (d. h. sind die Kohlenstoffatome auf eine gleiche Art unter einander gebunden, so wächst der Siedepunkt um eine constante Gröfse. Diese beträgt meistens 19—20° für je CH_2.

Alkohole	Siedep.	Diff.	Säuren	Siedep.	Diff.
CH_4O	66,0		CH_2O_2	99	
C_2H_6O	78,4	12,4	$C_2H_4O_2$	118,1	19,1
C_3H_8O	97,4	19	$C_3H_6O_2$	140,7	22,6
$C_4H_{10}O$	116,9	19,5	$C_4H_8O_2$	162,3	21,6
$C_5H_{12}O$	138	21,1	$C_5H_{10}O_2$	185°	22,7
$C_6H_{14}O$	158	20	$C_6H_{12}O_2$	205°	20
$C_7H_{16}O$	176	18	$C_7H_{14}O_2$	224°	19
$C_8H_{18}O$	192	16	$C_8H_{16}O_2$	237°	13

Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} der aromatischen Reihe steigt der Siedepunkt um 20° nur, wenn die Anlagerung von CH_2 (d. h. die Substitution von H durch CH_3) in der

Seitenkette erfolgt. Geht die Anlagerung von CH_2 im Kern vor sich, so steigt der Siedepunkt um je 30° (KOPP, *A. Spl.* 5, 321).

C_6H_6	80,4°		
$C_6H_5.CH_3$	110,3°	$C_6H_5.CH_3$	110,3°
$C_6H_4(CH_3)_2$	137—143°	$C_6H_5.CH_2.CH_3$	134°
$C_6H_3(CH_3)_3$	163—170°	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$	147°
$C_6H_2(CH_3)_4$	193—195°	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	180°

Eine Steigerung des Siedepunktes um eine bestimmte Gröfse für jedes CH_2 ist nur bis zu einer gewissen Grenze möglich. Die Reihe der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ ist bis zum Gliede $C_{30}H_{60}O_2$ bekannt. Würde der Siedepunkt von der Ameisensäure an regelmäfsig um 19° steigen, so erhält man für die Säure $C_{30}H_{60}O_2$ den theoretischen Siedepunkt 100 + 29.19 = 651°, eine Temperatur, welche nur sehr wenige organische Substanzen, ohne Zersetzung, vertragen. Die Regelmäfsigkeiten in den Siedepunkten bei homologen Substanzen gelten natürlich nur so weit die Flüchtigkeit der Substanzen reicht. Der Siedepunkt steigt also fortwährend, bis man an eine Grenze gelangt, bei welcher die Substanzen sich unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt verflüchtigen. In der Säurereihe $C_nH_{2n}O_2$ bildet bereits die Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ diese Grenze: die Laurinsäure ist nicht unzersetzt destillirbar.

Untersucht man die Siedepunktsdifferenzen der homologen Reihen genauer, so findet man, dass die Differenzen selten constant sind, sondern meistens mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnehmen (SCHORLEMMER, *A.* 161, 281). LINNEMANN (*A.* 162, 41) beobachtete folgende Siedepunktsdifferenzen:

Säuren		Diff.	Alkyljodüre		Diff.
$C_2H_4O_2$	118,10	22,56	C_2H_5J	72,34	29,84
$C_3H_6O_2$	140,66	21,66	C_3H_7J	102,18	27,63
$C_4H_8O_2$	162,32		C_4H_9J	129,81	

In einigen Reihen nahm die Siedepunktsdifferenz (wenigstens bei den Anfangsgliedern) zu:

Alkohole			Aethylester		
C_2H_6O	78,53	18,88	$C_2H_5.C_2H_3O_2$	77,00	21,80
C_3H_8O	97,41	19,47	$C_2H_5.C_3H_5O_2$	98,80	22,26
$C_4H_{10}O$	116,88		$C_2H_5.C_4H_7O_2$	121,06	

Für die normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (d. h. solche, in denen jedes Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist) hat GOLDSTEIN (*Ж.* 11, 154) eine allgemeine Formel berechnet, welche den Siedepunkt eines jeden Gliedes der Reihe liefert. Der (theoretische) Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n+2} ist:

$$= \frac{n-1}{n} \cdot 380 + (n-1) \cdot 19 - 340,9.$$

	Berechneter Siedep.	Beobachter Siedep.		Berechneter Siedep.	Beobachter Siedep.
CH_4	— 340,9°	—	C_5H_{12}	39 °	39°
C_2H_6	— 131,9°	—	C_6H_{14}	70,6°	70°
C_3H_8	— 49,6°	—	C_7H_{16}	98,6°	99°
C_4H_{10}	+ 1°	+ 1	C_8H_{18}	122,4°	124°

2. Isomere Körper haben verschiedene Siedepunkte. Je mehr Kohlenstoffatome unter einander gebunden sind, um so niedriger ist der Siedepunkt:

C_5H_{12}	1. $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	37°
	2. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle CH.CH_2.CH_3$	30°
	3. $C(CH_3)_4$	9,5°
$C_5H_{10}O_2$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$	185°
	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$	175°
	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\rangle CH.CO_2H$	177°
	$(CH_3)_3.C.CO_2H$	163°

Im ersten Kohlenwasserstoff C_5H_{12} ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden, im zweiten C_5H_{12} ist ein Kohlenstoffatom mit drei, im dritten C_5H_{12} mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.

Bei sauerstoffhaltigen isomeren Körpern, von gleicher Lagerung dei Kohlenstoffatome, ist der Siedepunkt um so niedriger, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt (NAUMANN, *B.* 7, 206).

$C_5H_{12}O$	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2(OH)$	128 —132°
	$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_3$	104 —108°
	$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_3$	98,5—102°

3. Bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod steigt der Siedepunkt erheblich, für das erste eingetretene Chloratom meist um etwa 60°, dann nimmt aber die Siedepunktsdifferenz rasch ab (HENRY, *B.* 6, 734).

CH_3Cl	—20°	$CH_3.CO_2H$	118°	$C_6H_5.CH_3$	111°
CH_2Cl_2	+40°	$CH_2Cl.CO_2H$	185°	$C_6H_5.CH_2Cl$	176°
$CHCl_3$	60°	$CHCl_2.CO_2H$	195°	$C_6H_5.CHCl_2$	208°
CCl_4	75°	$CCl_3.CO_2H$	195—200°	$C_6H_5.CCl_3$	214°

Eine sehr auffallende Ausnahme bilden die Chlorderivate des Acetonitrils: bei den letzten Derivaten fällt der Siedepunkt (HENRY):

$CH_3.CN$	81—82°
$CH_2Cl.CN$	123—124°
$CHCl_2.CN$	112—113°
$CCl_3.CN$	83—84°

Bei isomeren Chlorderivaten von analoger Lagerung der Kohlenstoffatome ist der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Chloratome an einander gelagert sind.

$CH_3.CH_2.CHCl_2$	85—87°
$CH_3.CCl_2.CH_3$	69,7°
$CH_3.CHCl.CH_2Cl$	96,8°
$CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$	119°.

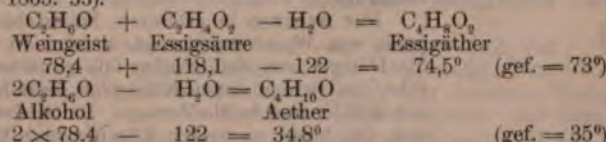
Von den beiden isomeren Chloriden $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und $CH_3.CCl_2.CH_3$ siedet dasjenige am niedrigsten, in welchem die Chloratome am meisten nach der Mitte der Atomkette gerückt erscheinen (ganz wie bei den sauerstoffhaltigen Isomeren, s. oben).

Was für das Chlor gilt, trifft natürlich auch beim Brom und Jod zu und gilt auch für die Vertretung von Wasserstoff durch einwerthige Gruppen. Es ist nur eine weitere Bestätigung dieser Gesetzmäfsigkeit, wenn in der aromatischen Reihe die Orthoderivate (mit benachbarter Lagerung der den Wasserstoff im Benzol vertretenden Elemente oder Atomgruppen) sich durch ihre gröfsere Flüchtigkeit von den isomeren Paraderivaten unterscheiden. (In letzteren liegen die substituirenden Elemente oder Gruppen am weitesten auseinander.)

Die Haloïdderivate des Aethans C_2H_6 und Aethylens C_2H_4, mit gleicher Lagerung des Haloïds, zeigen eine constante Siedepunktsdifferenz von 30° für die Chlorderivate, 23° für die Brom- oder Chlorbromderivate und 16° für die Jodderivate (SABANEJEW, *Ж.* 12, 48).

		Diff.			Diff.
$CH_3.CH_2Cl$	12°	30°	C_2H_5Br	39°	23°
$CH_2:CHCl$	—18°		C_2H_3Br	16°	
$CH_2Cl.CH_2Cl$	85°	30°	$CH_3.CHBr_2$	111°	23°
$CHCl:CHCl$	55°		$CH_2:CBr_2$	88°	
$CH_2Cl.CHCl_2$	115°	28°	$CH_2Br.CHBr_2$	186°	23°
$CHCl:CCl_2$	87°		$CHBr:CBr_2$	163°	
$CHCl_2.CHCl_2$	147°	30°	$CH_3.CHBrCl$	85°	23°
$CCl_2:CCl_2$	117°		$CH_2:CBrCl$	62°	

4. In vielen Fällen lässt sich der Siedepunkt einer Verbindung aus den Siedepunkten ihrer Componenten berechnen. Geschieht die Vereinigung zweier Körper unter Wasseraustritt, so ist für das austretende Wassermolekül 122° (und nicht 100) in Abzug zu bringen (PERSOZ, *J.* 1865. 33).



$C_2H_6O + C_2H_4O_2 - H_2O = C_4H_8O_2$
Weingeist Essigsäure Essigäther
78,4 + 118,1 — 122 = 74,5° (gef. = 73°)

$2C_2H_6O - H_2O = C_4H_{10}O$
Alkohol Aether
2 × 78,4 — 122 = 34,8° (gef. = 35°).

Fraktionirte Destillation. Unterwirft man ein homogenes Gemisch von Flüssigkeiten der Destillation aus einer Retorte, so gelingt es nur sehr allmählich, eine Trennung der Körper von verschiedenem Siedepunkte zu bewirken. Destillirt man z. B. das rohe „Benzol" des Steinkohlentheers (ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe C_6H_6 — Siedep. 80°, C_7H_8 — Siedep. 110°; C_8H_{10} — Siedep. 140°; C_9H_{12} — Siedep. 170°), so steigt der Siedepunkt nicht etwa von 80° gleich auf 110° und dann wieder auf 140° etc., sondern das Thermometer steigt fortwährend und gleichmäfsig. Drückt man den Gang der Destillation (die von 10° zu 10° überdestillirten Antheile) graphisch aus (auf der X-Axe etwa die Siedepunkte, auf der Y-Axe die Mengen der überdestillirten Antheile), so erhält man als Curve eine gerade Linie. Erst durch eine oft wiederholte fraktionirte Destillation sammeln sich grössere Antheile bei den charakteristischen Siedepunkten.

Das Fraktioniren führt man in der Weise aus, dass man — je nach der Menge Substanz — die von 5 zu 5° oder von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt auffängt. Für Steinkohlen-Benzol würde man daher z. B. die Antheile von 80—90°, 90—100°,

100—110°, 110—120 etc. haben. Dieselben werden zu Anfang ziemlich gleich sein. Nun beginnt die zweite Destillation: man giefst die Portion von 80—90° in die Retorte und fängt wiederum auf, was bei 80—90° übergeht. Weil der Antheil von 80—90° aus Benzol (Siedep.: 80°) und Toluol (Siedep.: 110°) besteht, so bleibt natürlich bei der zweiten Destillation, wenn der Siedepunkt auf 90° gestiegen, noch Flüssigkeit im Siedegefäfs zurück. Zu diesem Rückstand giefst man die Portion 90—100°. Weil diese schon bei 80° siedendes Benzol enthält, wird sie nun unter 90° zu destilliren anfangen. Was unter 90° übergeht, fängt man im ersten Sammelgefäfs (80—90°) auf. Dann folgt die Portion 90—100°; bei 100° unterbricht man die Destillation und giefst zum Rückstande jenen Antheil, der das erste Mal bei 100—110° überging etc. Dieses „Fraktioniren" wird so oft wiederholt, bis sich gröfsere Flüssigkeitsmengen bei bestimmten Temperaturintervallen ansammeln. Dann destillirt man in engeren Grenzen (von 5 zu 5°, von 2 zu 2° oder von 1 zu 1°), bis die in einem bestimmten Temperaturintervall übergehenden Antheile sich nicht mehr verändern.

Der Weg, welchen die gemischten Dämpfe in einer Retorte zurücklegen, ist sehr kurz, und es wird daher immer ein sehr erheblicher Antheil des höher siedenden Körpers mit den Dämpfen des niedriger siedenden fortgerissen. Daraus erklärt sich, warum das Fraktioniren aus Retorten so sehr langsam erfolgt. Um schneller zum Ziele zu gelangen, empfahl Würtz (*A.* 93, 108) die Destillation in Kolben vorzunehmen und auf dieselben eine mit zwei Kugeln versehene Röhre aufzusetzen, an welche eine seitliche Entwickelungsröhre angelöthet ist. In den Kugeln condensirt sich die weniger flüchtige Substanz und fliefst in den Kolben zurück. Eine sehr wesentliche Verbesserung an den Würtz'schen Siederöhren brachte Linnemann (*A.* 160, 195) dadurch an, dass er in die Röhre zwischen den Kugeln Stücke von Platindrahtnetz übereinander einführte. In diesen Platinnäpfchen condensiren sich die schwerer flüchtigen Antheile und bewirken eine förmliche Filtration der Dämpfe. Das Linnemann'sche Siederohr wirkt ganz wie die Colonnen-Apparate bei der Spiritus-Rectification.

Der einzige Uebelstand an den Linnemann'schen Röhren war, dass die schwerer flüchtigen Antheile nicht rasch genug in das Siedegefäfs zurückfliefsen konnten und sich auf den Platinnetzen ansammelten. Von Zeit zu Zeit musste daher die Destillation unterbrochen werden, um das Condensirte zurückfliefsen zu lassen. Durch Anbringung eines seitlichen Abflussrohres beseitigte Glinsky (*Ж.* 6, 312) diesen Uebelstand. In dem Seitenrohr ist ein capillar ausgezogenes Röhrchen eingeschmolzen (Fig. 32).



Fig. 32.

Für Flüssigkeiten, die unter 150° sieden, ist das Glinsky-sche Siederohr 40—50 cm lang und 1,2—2 cm breit. Es enthält 5—6 Platinnäpfchen, und die capillare Oeffnung im Seitenrohr hat ½—1 mm im Durchmesser. — Für höher siedende Körper ist die Röhre entsprechend kleiner.

Die Glinsky'schen Siederöhren sind zur fraktionirten Destillation vorzüglich geeignet und kürzen das Geschäft des Fraktionirens ganz bedeutend ab.

Nach dem gleichen Princip wie die Glinsky'schen Siederöhren sind auch jene von Henninger und Le Bel (*B.* 7, 1084) construirt.

Für Arbeiten in gröfserem Mafsstabe eignet sich der Apparat von Warren (*A. Spl.* 4, 52). In demselben gelangen die Dämpfe aus dem Siedegefäfs zunächst in ein Schlangenrohr, das sich in einem Kühlgefäfs befindet, und dann erst in den Kühler und in die Vorlage. Im Schlangenrohr condensiren sich die höher siedenden Dämpfe und fliefsen in das Siedegefäfs zurück. Das Kühlfass wird mit Wasser oder Oel gefüllt und kann auf beliebige Temperaturen erhitzt werden. Man hat es dadurch in seiner Gewalt, durch das Kühlgefäfs nur Dämpfe von einer bestimmten Flüchtigkeit durchgehen zu lassen.

Damit die condensirten Dämpfe aus dem Schlangenrohr bequem in das Siedegefäfs zurückfliefsen können, empfehlen Pierre und Puchot (*A.* 163, 255), die Verbindungsröhre zwischen Schlangenrohr und Siedegefäfs in zwei Aeste zu theilen: der obere weitere Ast dient für den Dampf, der untere engere für die rückfliefsende Flüssigkeit.

Um das beim Sieden lästige Stofsen zu vermeiden, bringt man nach H. Müller (*J.* 1869, 67) etwas Natriumamalgam oder (für saure Flüssigkeiten) Natriumzinn in das Siedegefäfs. Auch kann man während der Destillation durch

ein bis auf den Boden des Siedegefäfses reichendes, capillar ausgezogenes Rohr Gase (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) einleiten. — BUTLEROW empfiehlt gepulverten Talk in das Siedegefäfs zu streuen.

Theorie der fraktionirten Destillation: DOSSIOS, *Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft*, 13, (1867); WANKLYN, *J.* 1873, 31.

Unterwirft man ein Gemenge zweier Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mit einander mischbar sind, der Destillation, so ist das Verhältniss, in welchem die Gemengtheile destilliren, nicht allein von ihrem Gewichtsverhältniss in der Mischung und von der Tension ihres Dampfes bei dem Siedepunkte derselben abhängig, sondern auch von der Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und der Dampfdichte der einzelnen Bestandtheile (WANKLYN, *A.* 128, 328; BERTHELOT, *A.* 128, 321). Werden gleiche Gewichtsmengen zweier Substanzen destillirt, so wird die übergehende Menge für jeden Bestandtheil gefunden durch Multiplikation der Tension seines Dampfes, bei dem Siedepunkte der Mischung, mit der Dampfdichte. Daher kann es kommen, dass bei der Destillation zweier verschieden flüchtiger Substanzen die weniger flüchtige Substanz rascher überdestillirt, als die flüchtigere. Aus einem Gemisch gleicher Gewichte Holzgeist (Siedep.: 66°) und Jodäthyl (Siedep.: 72°) wird ein Destillat erhalten, in welchem anderthalbmal mehr Jodäthyl als Holzgeist enthalten ist (WANKLYN). Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedep.: 48°) und 9 Thln. Alkohol (Siedep.: 78°) verhält sich wie ein homogenes Gemisch: es siedet constant bei 43—44° und behält bei der Destillation die gleiche Zusammensetzung.

Hierher gehören noch folgende Thatsachen: 1. Aus einem nahezu absoluten Alkohole geht bei der Destillation zunächst ein Theil des weniger flüchtigen Wassers über (SOUBEIRAN, *A.* 30, 360).

2. Aus einem Gemisch von Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, in welchem Letzteres nicht sehr vorwiegt, destillirt zuerst das am schwersten flüchtige Triäthylamin über.

Aus der Thatsache, dass die Dampfdichte des Wassers klein, jene vieler hochsiedenden ätherischen Oele und festen Körper (Naphtalin u. a.) sehr hoch ist, erklärt sich auch die bekannte Erscheinung, dass ätherische Oele, Naphtalin etc. sich leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigen.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen Aethylenbromid $C_2H_4.Br_2$ (Siedep.: 131,6°) und Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$ (Siedep.: 141,6°) siedet constant bei 134° und lässt sich nicht durch Destillation trennen (BAUER, *A. Spl.* 1, 250).

Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt bei der Destillation einen Siedepunkt, der niedriger ist als jener der flüchtigeren Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff CS_2 (Siedep.: 47°) und Wasser siedet bei 43° (KUNDT, *J.* 1870, 49). Ein Gemenge von Wasser und Isoamylalkohol (Siedep.: 135°) siedet constant bei 96°, geht dabei im beständigen Verhältniss von 2 Vol. Wasser auf 3 Vol. Isoamylalkohol über (PIERRE, PUCHOT, *J.* 1871, 39). Ein Gemenge von Wasser und Isobutyljodid (Siedep.: 122,5°) siedet constant bei 96° und liefert ein Destillat, in welchem sich jederzeit auf 21 Vol. Wasser 79 Vol. Isobutyljodid finden (PIERRE, *J.* 1872, 38). Das Gemenge von Wasser und Isobutylalkohol siedet bei 90,5°, und im Destillate befinden sich auf 1 Vol. Wasser 5 Vol. Isobutylalkohol. Wasser und Normalbutylalkohol sieden bei 93° und liefern ein Destillat mit 2 Vol. Butylalkohol auf 1 Vol. Wasser (FITZ, *B.* 11, 42).

Beseitigung des unregelmäfsigen Siedens übereinander geschichteter Flüssigkeiten: GERNEZ, *J.* 1878, 37.

NAUMANN hat ähnliche Beobachtungen auf eine gröfsere Zahl von Verbindungen ausgedehnt (Wasser einerseits — Chlorkohlenstoff CCl_4, Naphtalin, Nitrobenzol, Bromäthyl, Benzoësäure-Aether) und gefunden, dass allgemein der constante Siedepunkt des Gemisches niedriger liegt als jener des flüchtigsten Bestandtheiles, und dass das Mengenverhältniss der überdestillirenden Bestandtheile ein constantes ist (*B.* 10, 1421, 1819, 2014). Dieses Mengenverhältniss ist gleich dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Bestandtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur (NAUMANN, *B.* 10, 2099).

Bezeichnet g das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats, m sein Molekulargewicht und p seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstande b; ferner G das Gewicht des anderen Bestandtheiles im Destillat, M sein Molekulargewicht und P seine Dampfspannung bei t° und b mm, so ist

$$\frac{p}{P} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}}.$$

Ist das Molekulargewicht (m) des einen Körpers bekannt, so lässt sich das Molekulargewicht M des anderen Körpers berechnen. Es ist

$$M = \frac{m \cdot G \cdot p}{g \cdot P}.$$

Es ist also möglich, durch eine bloſse Destillation, das Molekulargewicht vieler Körper festzustellen. Am bequemsten ist es, die Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf zu bewirken; dann ist m = 18. Man bestimmt die Gewichte der beiden überdestillirten Körper und notirt die Temperatur der übergehenden Dämpfe, sowie den Barometerstand.

Beispiel. Bei der Destillation von Naphtalin im Dampfstrome gingen bei 98,2° (corr.) und 733 mm (corr.) über: 49,4 g Wasser und 8,9 g Naphtalin. Da P = b — p ist, so hat man: Tension des Wasserdampfes bei 98,2° = 712,4 mm; also Tension des Naphtalindampfes = 733 — 712,4 = 20,6 mm. Das Molekulargewicht des Naphtalins ist demnach

$$M = \frac{18 \cdot 8{,}9 \cdot 712{,}4}{49{,}4 \cdot 20{,}6} = 113 \quad \text{(ber. = 128)}.$$

Die wässerigen Lösungen der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ folgen bei der Destillation dem Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{a+e}$, wo a und e die Volume von Alkohol und Wasser in der zu erhitzenden Flüssigkeit, α und ε die gleichen Volume in dem Destillat bezeichnen (Duclaux, *J.* 1878, 38). m wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. — Für Ameisensäure und Essigsäure gilt die Formel $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{e}$. In verdünnten und concentrirten Lösungen finden Abweichungen vom Gesetz statt.

Dampftensionen homologer Verbindungen. Landolt (*A. Spl.* 6, 139) bestimmte die Dampftension der homologen Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Aus seinem Versuchen folgert Winkelmann (*J.* 1877, 58), dass, wenn man von Temperaturen ausgeht, die gleichen Spannkräften angehören, die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckdifferenzen entsprechen, eine arithmetische Reihe bilden, in der Weise, dass die Siedepunktsdifferenz mit dem Drucke, bei welchem die Siedepunkte bestimmt werden, wächst.

Dampftension halogensubstituirter Aethane: Staedel, *B.* 13, 839.

Schmelzpunkt.

Bestimmung des Schmelzpunktes. Man zieht eine Glasröhre fadenförmig aus und saugt die geschmolzene Substanz in das ausgezogene Ende ein. Bei hochschmelzenden Substanzen tritt zu rasch Erstarren ein, und man führt dann zweckmäſsiger die Substanz in den weiteren Theil der Röhre ein, und bewirkt durch Klopfen oder Schmelzen, dass die Substanz in das ausgezogene Ende der Röhre gelangt. Die ausgezogene Spitze wird nun zugeschmolzen und die Substanz in einem mit Wasser oder Paraffin gefüllten Bechergläschen, in welches ein Thermometer taucht, erhitzt, bis Schmelzung eintritt.

Zuweilen erstarrt die in das Capillarrohr eingeschmolzene Substanz nur sehr langsam. Dann berührt man den flüssigen Faden der Substanz mit einem Platindraht, der vorher in die feste Substanz eingetaucht gewesen ist. Statt eines geraden Substanzrohres benutzt Piccard (*B.* 8, 687) ein U-förmig gebogenes Rohr. In den weiteren Schenkel desselben bringt er die Substanz und schmilzt diese, so dass sie die capillare Röhre abschlieſst (bei a — Fig. 33). Dann wird der weitere Schenkel abgeschmolzen und die Substanz erhitzt. Die in b eingeschmolzene Luft treibt im Momente des Schmelzens die Substanz mit Gewalt heraus. (Das capillare Rohr c bleibt oben offen.) Sollte sich die geschmolzene Substanz beim Erkalten stark contrahiren, und Luft von c nach b dringen, so giebt man in b zur Substanz einen Tropfen Quecksilber.

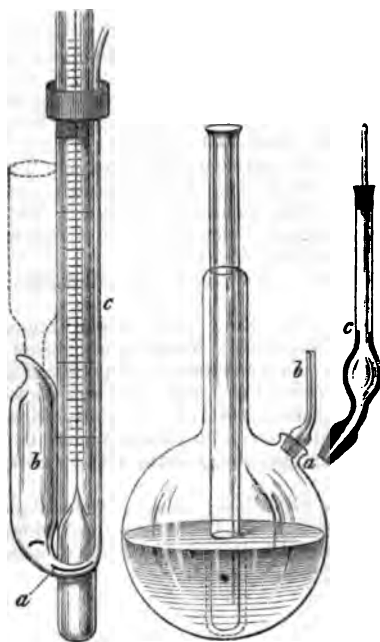


Fig. 33. Fig. 34.

Für hochschmelzende Körper empfehlen Anschütz und Schultz (*B.* 10, 1800), das mit der Substanz gefüllte Capillarrohr in ein Probeglas zu bringen, welches in ein

Kölbchen eingelöthet ist (Fig. 34). Das Kölbchen wird mit Schwefelsäure gefüllt, und auf den Boden des Probeglases etwas Asbest gelegt. Das Thermometer kommt in das Probeglas. Nach vollendetem Gebrauche verschliefst man das Kölbchen durch ein Chlorcalciumrohr c.

E. KOPP (*B.* 5, 645) bringt die zu schmelzende Substanz direkt auf, in einem Bechergläschen befindliches, Quecksilber und bedeckt sie mit einem Trichterchen.

LÖWE (*Fr.* 11, 211) taucht einen Platindraht in die geschmolzene Substanz und bringt den, so mit Substanz überzogenen, Draht in ein Quecksilberbad. Der Draht ist mit dem Zinkpol eines galvanischen Elementes verbunden, während der andere Pol mit dem Quecksilber verbunden ist. Andererseits stehen Draht und Quecksilber mit einer Läutglocke in Verbindung. Man erhitzt das Quecksilber und beobachtet seine Temperatur durch ein in dasselbe gesetztes Thermometer. Sobald die Substanz schmilzt, wird die galvanische Leitung hergestellt und ertönt die Glocke. — WOLFF (*Fr.* 15, 472) erhielt sehr übereinstimmende Resultate mit dem Apparate von LÖWE, unter Anwendung eines bogenförmig gebogenen dünnen Platindrahtes.

Bestimmung des Schmelzpunktes von sehr niedrig schmelzenden Körpern: GAUTHIER, *A. ch.* [4] 17, 173.

Schmelzpunkt der Fette. Der Werth von Fettwaaren (Stearin, Paraffin, Talg etc.) wird sehr oft durch den Schmelzpunkt bedingt. Die käuflichen festen Fette sind meist Gemenge und zeigen einen sehr unregelmäfsigen Schmelzpunkt. RÜDORFF räth deshalb, nicht den Schmelzpunkt, sondern den Erstarrungspunkt zu bestimmen (*J.* 1870, 49; 1872, 32; — WIMMEL, *J.* 1871, 25). — Schmelzpunktsbestimmung bei Fetten: REDWOOD, *Fr.* 17, 510.

Bei Körpern, die sich wie salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ beim Schmelzen zum Theil zersetzen ($C_{10}H_{16}.HCl$ verliert dabei HCl), bestimmte RIBAN (*Bl.* 24, 14) den Schmelzpunkt dadurch, dass er die Substanz in ein geschlossenes und mit Salzsäuregas gefülltes Röhrchen einschloss.

Regelmäfsigkeiten bei Schmelzpunkten. 1. Bei homologen Gliedern von gleicher Struktur (gleicher Lagerung der Kohlenstoffatome) steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt. Die Glieder mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt (BAEYER, *B.* 10, 1286).

Normale Säuren	Schmelzpunkt	Normale Säuren	Schmelzpunkt
CH_2O_2	2°	$C_4H_6O_4$	180°
$C_2H_4O_2$	17	$C_5H_8O_4$	97
$C_3H_6O_2$	bei — 21° flüssig	$C_6H_{10}O_4$	148
$C_4H_8O_2$	0	$C_7H_{12}O_4$	103
$C_5H_{10}O_2$	bei — 16° flüssig	$C_8H_{14}O_4$	140
$C_6H_{12}O_2$	— 2	$C_9H_{16}O_4$	106
$C_7H_{14}O_2$	— 10,5	$C_{10}H_{18}O_4$	127
$C_8H_{16}O_2$	+ 16	$C_{11}H_{20}O_4$	108
$C_9H_{18}O_2$	+ 12		
$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30		
$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62		
$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59,9		
$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69,2		

2) Bei isomeren Körpern steigt der Schmelzpunkt je mehr Methylgruppen (CH_3) im Molekül enthalten sind (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 340).

Säuren $C_5H_8O_4$.

	Schmelzpunkt
$CH_2\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$	97,5°
$CH_3.CH\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$	112
$CH_3.CH_2.CH.(CO_2H)_2$	111,5
$(CH_3)_2.C(CO_2H)_2$	170

Die obigen Regelmäfsigkeiten sind bis jetzt nur an den aufgeführten Beispielen nachgewiesen.

3) Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Para-Reihe den höchsten Schmelzpunkt.

	Para	Meta	Ortho
$C_6H_4Br_2$	89°	bei — 26° flüssig	— 1°
$C_6H_4(NO_2)_2$	171—172	87	117,9
$C_6H_4Br.NH_2$	63	18	31
$C_6H_4Cl.OH$	37	28	7
$C_6H_4(NO_2).CO_2H$	238	141	147

Schmelzpunkte der Azoderivate: SCHMIDT, SCHULTZ, *B.* 12, 486; — Schmelzpunkte der Amide von substituirten Benzolsulfonsäuren: LENZ, *B.* 12, 582.

Im Allgemeinen sind bisher Regelmäßigkeiten bei Schmelzpunkten nicht so häufig und allgemein beobachtet worden, wie bei Siedepunkten. Dafür giebt die Bestimmung des Schmelzpunktes, wozu nur sehr wenig Substanz erforderlich, ein höchst empfindliches Mittel ab, um die Reinheit von Substanzen zu prüfen. Durch die Gegenwart ganz geringer Quantitäten von Beimengungen wird der Schmelzpunkt erheblich erniedrigt. Namentlich in der aromatischen Reihe findet diese Erscheinung ganz allgemein statt. Sie wurde zuerst an der Benzoësäure nachgewiesen (FITTIG, *A.* 120, 222; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 318). Es genügt, die Benzoësäure mit so wenig Chlorbenzoësäure, Nitrobenzoësäure etc. zu versetzen, dass diese Beimengungen durch die Elementar-Analyse kaum nachzuweisen sind, um den Schmelzpunkt der Benzoësäure um mehrere Grade zu erniedrigen. — Eine sehr auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt ein Gemisch gleicher Theile p Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 210°) und m Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 200°): dasselbe schmilzt bei 143—152° (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 1038).

Ausdehnung homologer Flüssigkeiten.

Kennt man für eine Flüssigkeit die Dichte bei 0° (D_0) und die Ausdehnung derselben $[V_t = 1 + (at + bt^2 + ct^3 + \cdots) V_0]$, so ist der Ausdehnungscoëfficient bei der Temperatur t:

$$\beta_t = -D_0 \cdot \frac{(a + 2bt + 3ct^2 + \cdots)}{(1 + at + bt^2 + ct^3 + \cdots)^2}.$$

Bei geringer Gröfse von t wird annähernd

$$\beta_t = -D_0 [a + 2(b - a^2) t + 3(c + a^3 - 2ab) t^2] \cdots.$$

Oder kennt man die Dichten D_1 und D_2 bei den Temperaturen t_1 und t_2, so ist der Ausdehnungscoëfficient bei der Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$:

$$\beta_{\frac{t_1+t_2}{2}} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2}.$$

Nach obigen Formeln berechnete MENDELEJEW (*A.* 114, 165) die Ausdehnungscoëfficienten und fand, dass in homologen Reihen mit zunehmendem Molekulargewicht der Ausdehnungscoëfficient abnimmt.

Säuren (bei 20°)		Alkohole (bei 20°)		Jodüre (bei 0°)	
CH_2O_2	$\beta_{20} = -0{,}001\,204$	CH_4O	$\beta_{20} = -0{,}000\,923$	CH_3J	$\beta_0 = -0{,}002\,637$
$C_2H_4O_2$	$= -0{,}001\,110$	C_2H_6O	$= -0{,}000\,842$	C_2H_5J	$= -0{,}002\,251$
$C_3H_6O_2$	$= -0{,}001\,087$	$C_5H_{12}O$	$= -0{,}000\,802$	$C_5H_{11}J$	$= -0{,}001\,416$
$C_4H_8O_2$	$= -0{,}001\,019$				
$C_5H_{10}O_2$	$= -0{,}000\,978$				

In homologen Reihen sind die Produkte aus Ausdehnungscoëfficient und Siedepunkt (vom absoluten Nullpunkt an gezählt) Multipla von Constanten (WIEBE, *B.* 12, 1763).

	Mittlere Ausdehnung pro 1°	Siedepunkt vom absol. Nullpunkt an	Produkte	
Holzgeist CH_4O	0,05000	341,3	17,06	$= 8{,}5 \times 2$
Weingeist C_2H_6O	0,07143	353,3	25,26	$= 8{,}5 \times 3$
Fuselöl $C_5H_{12}O$	0,12500	406,8	50,8	$= 8{,}5 \times 6$
Ameisensäure CH_2O_2	0,04326	375	15,6	$= 5{,}2 \times 3$
Essigsäure $C_2H_4O_2$	0,06828	392,3	26,2	$= 5{,}2 \times 5$
Buttersäure $C_4H_8O_2$	0,10235	421	46,8	$= 5{,}2 \times 9$

Bei den Alkoholen wird die Constante (8,5) mit der halben Anzahl der im Molekül enthaltenen Wasserstoffatome multiplicirt, bei den Säuren mit der um 1 vermehrten Anzahl der Wasserstoffatome.

Erstarrungswärme.

Ist die latente Wärme des Wassers bei 0° = 79,25 Cal. (REGNAULT), so ist die Erstarrungswärme der

Ameisensäure bei + 7,5° = 57,38 Cal.
Essigsäure bei + 16,5° = 43,66 „

oder: ein Molekül Ameisensäure (46) entwickelt beim Erstarren 2639 Cal.
„ „ Essigsäure (60) „ „ „ 2618 „

(PETERSSON, *B.* 12, 1719).

Specifische Wärme.

Als Molekularwärme eines Körpers bezeichnet man das Produkt aus Molekulargewicht und specifischer Wärme. Es ist diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um das Molekül eines Körpers um 1° zu erwärmen.

Für viele feste Körper lässt sich die Molekularwärme berechnen, wenn die Molekularwärme von C = 1,8; H = 2,3; O = 3,8; S = 5,4 und die der übrigen Elemente = 6,4 gesetzt wird (Kopp, *A. Spl.* 3, 329).

	Molekulargew.	Molekularwärme (ber.)	Spec. Wärme berechnet	Spec. Wärme gefunden
Naphtalin $C_{10}H_8$	128	36,4	0,284	0,310
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	116,2	0,340	0,301
Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$	422,4	107,0	0,253	0,280
Traubensäure $C_4H_6O_6 + H_2O$	168	53,6	0,319	0,319

Bei homologen Körpern steigt die Molekularwärme regelmäfsig:

	Molekulargewicht	Spec. Wärme gleicher Gewichte	Molekularwärme	Diff.
CH_4O	32	0,645	20,64	7,65
C_2H_6O	46	0,615	28,29	$3 \times 7,13$
$C_5H_{12}O$	88	0,564	49,63	
CH_2O_2	46	0,536	24,65	5,89
$C_2H_4O_2$	60	0,509	30,54	$2 \times 6,86$
$C_4H_8O_2$	88	0,503	44,26	

Die obigen Bestimmungen rühren von Kopp her (*A.* 68, 179).

Nach Berthelot (*J.* 1856, 45) lässt sich die Molekularwärme einer Verbindung aus der ihrer Componenten berechnen.

Molekularwärme des Weingeistes	C_2H_6O	=	28,29
„ der Essigsäure	$C_2H_4O_2$	=	30,54
			58,83
„ des Wassers	H_2O	=	18,00
			40,83 (ber.)
„ des Essigäthers	$C_4H_8O_2$	=	43,65 (gef.: Kopp).

Molekularwärme von 2 Molek. Alkohol ($2\,C_2H_6O = 2 \times 28,29$) =	56,58
„ „ 1 „ Wasser H_2O	− 18
	38,58
„ „ 1 „ Aether $(C_2H_5)_2O$	37,22 (gef.: Kopp).

Wärmeabsorptionsvermögen von Flüssigkeiten: Aymonnet, *Bl.* 26, 535. Wärmecapacität der Mischungen von Holzgeist und Wasser: Lecher, *J.* 1878, 72.

Lösungswärme.

Beim Mischen zweier Flüssigkeiten, die sich in jedem Verhältniss lösen und keine Reaktion auf einander äufsern, tritt Wärmeabsorption ein (Experimentaluntersuchungen von Bussy, Buignet, *J.* 1864, 62). — Beim Mischen von Weingeist mit seinen Homologen wird um so mehr Wärme absorbirt, je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist. Bei den mehratomigen Alkoholen ist die Wärmeabsorption bedeutender als bei den einatomigen (Favre, *J.* 1864, 67).

Beim Mischen von Alkoholen mit Wasser wird Wärme frei, und zwar mehr bei Holzgeist CH_4O als bei Weingeist (Favre; vgl. *J.* 1860, 35).

Wärmeentwickelung beim Lösen von Chloral in Wasser: Berthelot, *J.* 1877, 124.

Neutralisationswärme (Wärmetönung).

Bei der Bildung der Kaliumsalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ findet folgende Wärmeentwickelung statt (Berthelot, Luginin, *J.* 1875, 70):

ein Molek. Ameisensäure	CH_2O_2	entwickelt	13300	Calor.
„ „ Essigsäure	$C_2H_4O_2$	„	13400	„
„ „ Buttersäure	$C_4H_8O_2$	„	14300	„
„ „ Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	„	14300	„
„ „ Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	„	14450	„
„ „ Trimethylessigsäure	$C_5H_{10}O_2$	„	13900	„

Neutralisationswärme der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ durch NH_3, Natron, Baryt: **Berthelot**, *J.* 1875, 70.

Neutralisationswärme der Citronensäure: Berthelot, Luginin, *J.* 1875, 68.

Bei der Neutralisation durch Natron entwickelt (wenn alles gelöst bleibt):

ein Mol.	Chloressigsäure	14398	Calor.	ein Mol.	Phenol	7400	Calor.
„ „	Trichloressigsäure	14056	„	„ „	m-Chlorphenol	7820	„
„ „	Amidoessigsäure	2868	„	„ „	m-Dichlorphenol	9064	„
„ „	Amidopropionsäure	2467	„	„ „	o-Nitrophenol	9337	„
„ „	Benzoësäure	13500	„	„ „	p-Nitrophenol	8890	„
„ „	m-Nitrobenzoësäure	12804	„	„ „	Trinitrophenol	13800	„
„ „	m-Amidobenzoësäure	9270	„				

bei der Neutralisation durch Salzsäure entwickelt:

ein Mol.	Anilin C_6H_7N	7442	Calor.				
„ „	o-Chloranilin	6274	„	ein Mol.	Amidoessigsäure	967	Calor.
„ „	m-Chloranilin	6606	„	„ „	Alanin	896	„
„ „	p-Chloranilin	7179	„	„ „	m-Amidobenzoësäure	2753	„
„ „	p-Nitroanilin	1811	„				
„ „	p-Toluidin C_7H_9N	7442	„				

(Luginin, *A. ch.* [5] 16, 250).

Beim Neutralisiren von nicht flüchtigen Basen, wie Triäthylsulfinhydrat $S(C_2H_5)_3(OH)$ und Tetramethyliumhydrat $N(CH_3)_4.OH$ mit Säuren wird ebenso viel Wärme entwickelt, wie beim Neutralisiren der äquivalenten Menge eines festen Alkalis. Flüchtige Basen der Fettreihe (wie Triäthylamin) entwickeln ebenso viel Wärme wie das Ammoniak (Thomsen, *J. pr.* [2] 13, 246).

			mit H_2SO_4	HCl	
ein Mol.	Kali	entwickelt beim Neutralisiren „	15645	13750	Calor.
„ „	Triäthylsulfinhydrat	„ „ „ „	15350	13720	„
„ „	Tetramethyliumhydrat	„ „ „ „	15505	13750	„
„ „	Ammoniak	„ „ „ „	14075	12270	„
„ „	Triäthylamin	„ „ „ „	14170	12520	„

Isomere Säuren (Buttersäure und Isobuttersäure — Isovaleriansäure und Trimethylessigsäure, — Isäthionsäure und Aethylschwefelsäure) entwickeln beim Neutralisiren eine gleiche Menge Wärme (Berthelot, *Bl.* 28, 535).

Beim Lösen von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ in reiner Schwefelsäure (d. h. bei der Bildung von Aetherschwefelsäure) werden folgende Wärmemengen frei (Berthelot, *B.* 9, 355).

CH_4O		13800	Calor.
C_2H_6O		14700	„
C_3H_8O	Propylalkohol	15900	„
C_3H_8O	Isopropylalkohol	17100	„
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol	17600	„
$C_5H_{12}O$	Isoamylalkohol	19500	„

Wärmeentwickelung beim Zerlegen von Säurechloriden oder Säurebromiden mit Wasser: Berthelot, Luginin, *J.* 1869, 126; Luginin, *J.* 1875, 88.

Bildungswärme.

Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Aetherarten etc.: Berthelot, *Mécanique chimique* (Paris 1879), 1, 406.

Bildungswärme von Anilin, Pikolin, Furfurol, Glycerin etc.: Ramsay, *B.* 12, 1359.

Verbrennungswärme.

Favre und Silbermann (*J.* 1852, 19) haben für eine grofse Anzahl von organischen Substanzen die Wärmemengen bestimmt, welche beim Verbrennen gleicher Quantitäten derselben frei werden. Die Regelmäfsigkeiten bei den Verbrennungswärmen sind besonders leicht wahrzunehmen, wenn man die Verbrennungswärmen von je einem Molekül Substanz mit einander vergleicht.

Alkohole	Verbrennungswärme für ein Gew.-Theil	Verbrennungswärme für ein Molek.	Diff.
CH_4O	5307	169824	
			160640
C_2H_6O	7184	330464	
			3 × 152643
$C_5H_{12}O$	8959	788392	
			11 × 162166
$C_{16}H_{34}O$	10629	2572218	

Säuren	Verbrennungswärme für ein Gew.-Theil.	Verbrennungswärme für ein Molek.	Diff.
$C_2H_4O_2$	3505	210300	2 × 143318
$C_4H_8O_2$	5647	496936	159842
$C_5H_{10}O_2$	6439	656778	11 × 157101
$C_{16}H_{32}O_2$	9316	2384896	2 × 187219
$C_{18}H_{36}O_2$	9716	2759334	
Isomere Körper			
$C_3H_6O_2$ { $C_2H_3O_2.CH_3$	5342	395308	
$C_3H_6O_2$ { $CHO_2.C_2H_5$	5279	390646	
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	—	481671	
$(CH_3)_2.CH(OH)$	—	479527	
$(CH_3)_2.CH.CH_2(OH)$	—	638558	

(Luginin, Ж. 12, 132.)

Aus obigen Beobachtungen ergiebt sich, dass:

1. in homologen Reihen die Verbrennungswärme ziemlich stetig wächst und zwar um etwa 160000 Calor. für jede Zusammensetzungsdifferenz von CH_2.

2. Isomere Körper haben gleiche Verbrennungswärmen.

Berthelot (*A. ch.* [3] 48, 341) zeigte, dass man die Verbrennungswärme von Verbindungen aus den Verbrennungswärmen ihrer Componenten berechnen kann. Verbinden sich Körper unter Austritt von Wasser, so ist die theoretische Verbrennungswärme des Produktes gleich der Summe der Verbrennungswärmen der beiden Körper. Für das austretende Wasser braucht keine Wärmemenge in Abzug gebracht zu werden, weil das Wasser selbst schon ein verbrannter Körper ist.

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Essigäther}}{C_4H_8O_2} + H_2O.$$

Verbrennungswärme von einem Mol. Alkohol 330 464
„ „ „ „ Essigsäure 210 300
„ „ „ „ Essigäther = 540 764 (berechnet)
= 553 784 (gefunden)

Die Genauigkeit der 1852 von Favre und Silbermann ausgeführten Beobachtungen ist wiederholt angezweifelt worden, und es haben daher die Schlüsse, welche man aus den Versuchen jener Forscher glaubte ableiten zu können (Nordenskiöld, *J.* 1858, 32; L. Hermann (*B.* 1, 18 u. 84), nur wenig Interesse (Thomsen, *B.* 2, 482).

Optische Eigenschaften.

I. Brechungsvermögen. Bezeichnet n den Brechungscoëfficienten und d die Dichte eines flüssigen Körpers, so ist das specifische Brechungsvermögen desselben $\frac{(n-1)}{d}$ (Dale, Gladstone, *J.* 1863, 98). Das Produkt aus specifischem Brechungsvermögen und Molekulargewicht wird als Molekular-Brechungsvermögen („Refractionsäquivalent“) bezeichnet (Landolt, *J.* 1864, 103) und ist

$$= M \cdot \frac{(n-1)}{d}.$$

Das Molekularbrechungsvermögen einer grofsen Anzahl von Verbindungen ist von Landolt (*J.* 1862, 23; 1864, 102; *A. Spl.* 4, 1), Haagen (*J.* 1867, 100 und Gladstone (*J.* 1870, 166) ermittelt worden. (Das Brechungsvermögen wurde bei 20° ermittelt; da aber die Werthe von n sich in derselben Weise mit der Temperatur ändern wie jene von d, so ist das Brechungsvermögen unabhängig von der Temperatur). Aus seinen Versuchen zieht Landolt folgende Schlüsse:

1. In homologen Reihen wächst das Molekularbrechungsvermögen constant um etwa 7,60.

Alkohole	$M \cdot \frac{n-1}{d}$	Diff.
CH_4O	13,17	7,53
C_2H_6O	20,70	7,60
C_3H_8O	28,30	7,81
$C_4H_{10}O$	36,11	7,88
$C_5H_{12}O$	43,89	

Säuren	$M \cdot \frac{n-1}{d}$	Diff.
CH_2O_2	13,91	7,20
$C_2H_4O_2$	21,11	7,46
$C_3H_6O_2$	28,57	7,65
$C_4H_8O_2$	36,22	7,83
$C_5H_{10}O_2$	44,05	7,56
$C_6H_{12}O_2$	51,61	7,79
$C_7H_{14}O_2$	59,40	

2. Isomere Körper haben gleiches Molekularbrechungsvermögen (wurde auch von SCHRAUF, *J.* 1863, 98, sowie von DALE und GLADSTONE beobachtet).

Isomere Körper	$C_6H_{12}O_2$	$M \cdot \frac{n-1}{d}$
Capronsäure	$C_6H_{11}O.OH$	51,61
Valeriansaures Methyl	$C_5H_9O_2.CH_3$	51,71
Buttersaures Aethyl	$C_4H_7O_2.C_2H_5$	51,32
Ameisensaures Amyl	$CHO_2.C_5H_{11}$	52,09

(Bestimmungen des Brechungsvermögens isomerer Aetherarten: PIERRE, PUCHOT, *J.* 1873, 136.)

3. Die Thatsache, dass gleicher procentischer Zusammensetzung ein gleiches Brechungsvermögen entspricht, findet auch bei Gemengen (homologer) Substanzen statt. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Buttersäure $C_4H_8O_2$ hat die gleiche Zusammensetzung wie Propionsäure $C_3H_6O_2$, und ebenso ist das Molekularbrechungsvermögen des Gemenges = 28,69, ebenso grofs wie das der Propionsäure = 28,57. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Holzgeist CH_4O hat die gleiche Zusammensetzung ($CH_4O + C_2H_4O_2 = C_3H_8O_3$) und das gleiche Molekularbrechungsverm. = 34,42 wie Glycerin (= 34,32).

BERTHELOT zeigte (*A. ch.* [3] 48, 342), dass sich das Molekularbrechungsvermögen vieler Verbindungen aus jenem ihrer Componenten berechnen lässt.

Molekularbrechungsvermögen von	Alkohol C_2H_6O	= 20,70
„ „ „	Ameisensäure CH_2O_2	= 13,91
		34,61
„ „ „	Wasser	= — 5,96
„ „ „	Ameisenäther $CHO_2.C_2H_5$	= 28,65 ber.
		(= 29,18 beob.)

. *Refractionsäquivalente der Elemente.* Aus dem Molekularbrechungsvermögen verschiedener Substanzen lässt sich das (theoretische) Brechungsvermögen der Elemente („Refractionsäquivalent") in den Verbindungen berechnen. Dasselbe beträgt für

C = 5,0 (LANDOLT, *J.* 1864, 106; GLADSTONE, *J.* 1869, 173; HAAGEN, *J.* 1867, 100).
H = 1,3 (LANDOLT; GLADSTONE; HAAGEN).
O = 3,0 (LANDOLT, HAAGEN); 2,9 (GLADSTONE);
N = 4,1 (GLADSTONE);
S = 16,00 (GLADSTONE); 16,03 (HAAGEN).
Cl = 9,9 (GLADSTONE); 9,8 (HAAGEN).
Br = 15,3 (GLADSTONE, HAAGEN).
J = 24,5 (GLADSTONE); 24,87 (HAAGEN).
P = 18,3 (GLADSTONE); 14,93 (HAAGEN).
Ag = 15,4 (GLADSTONE); 20,22 (HAAGEN).
Sb = 24,5 (?) (GLADSTONE); 25,66 (HAAGEN).
Si = 7,5 (?) (GLADSTONE); 7,90 (HAAGEN).
Sn = 19,2 (?) (GLADSTONE); 19,89 (HAAGEN).
Na = 4,8 (GLADSTONE); 4,89 (HAAGEN).

GLADSTONE (*J.* 1869, 173) hat das Refractionsäquivalent aller Elemente berechnet. Die Versuche von LANDOLT und HAAGEN beziehen sich auf die rothe Linie α des Wasserstoffspectrums.

Das Molekularbrechungsvermögen einer Verbindung ist gleich der Summe der Refractionsäquivalente ihrer Bestandtheile.

Holzgeist		Essigsäure	
C	= 5	C_2	= 10
H_4	= 5,2	H_4	= 5,2
O	= 3	O_2	= 6
	= 13,2 (ber.) = 13,2 (gef.)		= 21,2 (ber.) = 21,1 (gef.).

Nach den Versuchen von BRÜHL (*A.* 200, 139) ist nur die Molekularrefraction von gesättigten Verbindungen unabhängig von der Gruppirung der Atome. Bei den ungesättigten Körpern ist dieselbe gröfser als der aus der Summe der Atome berechnete Werth, und zwar beträgt der Ueberschuss zwei Einheiten für jede Doppelbindung des Kohlenstoffes (vgl. GLADSTONE, *J.* 1870, 166).

	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
C_2Cl_4	49,7	47,8	C_5H_8	38,7	34,6	C_6H_6	42,2	36,9
$C_3H_5(OH)$	27,1	25,2	C_6H_{10}	46,0	42,1	C_6H_7N	49,8	43,5
C_3H_4O	25,3	22,6				$C_6H_5(NO_2)$	52,6	46,8
C_3H_5Cl	32,6	30,6				C_7H_8	50,1	44,3
$C_4H_6O_2$	35,1	33,0				$C_7H_7(OH)$	53,2	47,2
C_5H_{10}	39,3	37,2				$C_9H_9O_2.C_2H_5$	83,3	77,3
Differenz (Mittel)		2			4			6

(Die zur Berechnung benutzten Werthe sind C = 4,86; — H = 1,29; — O = 2,90; — N = 5,35; — Cl = 9,53).

Eine Ausnahme von obigem Gesetz machen einstweilen nur die Propargylverbindungen. In denselben kommt mehr wie eine Kohlenstoffdoppelbindung vor, und doch beträgt der Ueberschuss der gefundenen Molekularrefraction über die berechnete nur 1,8.

	Gef.	Ber.
$C_3H_3(OH)$	24,0	22,6
$C_3H_3.OC_2H_5$	39,5	37,5
$C_3H_3.C_2H_3O_2$	39,7	37,8

Nach JANOWSKY (*M.* 1, 306) haben isomere Verbindungen keineswegs gleiche Brechungsexponenten. Diese sind z. B. (für die Linie D) für

Buttersäure = 1,40220 — Isobuttersäure = 1,39670
Chlortoluol = 1,52900 — Benzylchlorid = 1,53890

Die homologen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} zeigen eine ungleiche Differenz der Brechungsexponenten. Diese sind bei 17° für

Benzol C_6H_6	— 1,50300
Toluol $C_6H_5(CH_3)$	— 1,49750
Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	— 1,49275
Aethylbenzol $C_6H_5(C_2H_5)$	— 1,4978
Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$	— 1,4945
Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$	— 1,5006
Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	— 1,4915

Nach SCHRAUF (*Z.* 1867, 252) soll das (NEWTON'sche) Refractionsäquivalent $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ proportional dem specifischen Volumen sein. Nach WÜLLNER (*J.* 1868, 111) findet zwischen Brechungsexponenten und Dichte keine strenge Proportionalität statt.

Anwendung des Brechungsvermögens in der quantitativen Analyse (LANDOLT, *A. Spl.* 4, 1).

Um das Gewichtsverhältniss, in welchem zwei Flüssigkeiten mit einander gemengt sind, zu erkennen, braucht man nur das specifische Gewicht der Mischung, sowie ihren Brechungsexponenten (für die rothe Linie des Wasserstoffspectrums oder für die gelbe Natriumlinie) zu bestimmen. Als bekannt vorausgesetzt wird die Dichte und der Brechungsindex einer jeden Flüssigkeit.

Beispiel. Für Weingeist C_2H_6O ist d = 0,8099 und n = 1,4076, also $\frac{n-1}{d} = 0,5033$. Für Fuselöl (Isoamylalkohol) ist d = 0,7975 und n = 1,3620, also $\frac{n-1}{d} = 0,4539$.

Ein Gemisch von Weingeist und Fuselöl befaſs eine Dichte d = 0,7997 und einen Brechungsexponenten n = 1,3666, also $\frac{n-1}{d} = 0,4584$. Enthielt das Gemisch x % Weingeist und y % Fuselöl, so ist I. $0,4539\,x + 0,5033\,y = 100 \cdot 0,4584$ und II. $x + y = 100$, also

x = 90,9 Thln. Weingeist (angewandt = 90,75),
y = 9,1 „ Fuselöl (angewandt = 9,25).

In gleicher Weise lässt sich der Procentgehalt von wässerigem Alkohol berechnen etc. Brechungsverhältnisse von wässerigen Zuckerlösungen: OBERMAYER, *J.* 1870, 165.

Ausgehend von dem specifischen Brechungsvermögen der Elemente lässt sich, wie LANDOLT zeigte, auf optischem Wege eine Elementaranalyse ausführen. Man braucht dazu für einen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper nur dessen Dichte und die Brechungsexponente für die drei Linien α, β, γ des Wasserstoffspectrums zu bestimmen. Sind letztere n_α, n_β, n_γ und die Dichte = d, so ist

$$100 \cdot \frac{n_\alpha - 1}{d} = A; \quad 100 \cdot \frac{n_\beta - 1}{d} = B; \quad 100 \cdot \frac{n_\gamma - 1}{d} = C$$

und der Procentgehalt an Kohlenstoff (x), Wasserstoff (y) und Sauerstoff (z):

$$0,42205x + 1,30160y + 0,17280z = A$$
$$0,43093x + 1,31610y + 0,17596z = B$$
$$0,43738x + 1,31930y + 0,17703z = C.$$

In diesen Gleichungen ist 0,42205 das spec. Brechungsvermögen des Kohlenstoffes $\frac{n_\alpha - 1}{d}$ für die rothe Linie α, 0,43093 dasjenige für die rothe Linie β etc.

Brechungsindices von Gasen und Dämpfen: MASCART, *J.* 1878, 165.

II. Circularpolarisation (Drehungsvermögen). *Literatur:* LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.* Braunschweig, 1879. — Die Körper, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen, lassen sich in zwei Klassen theilen:

1. Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene zu drehen und diese Eigenschaft völlig verlieren, sowie sie in den amorphen Zustand (durch Lösung oder Schmelzung) übergeführt werden.

Beispiele: Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ (DESCLOIZAUX, *J.* 1870, 188), essigsaures Uranoxyd-Natron (MARBACH, *J.* 1855, 145).

2. Körper, welche im flüssigen oder überhaupt amorphen Zustande Drehungsvermögen zeigen. Die Substanzen dieser Klasse sind sämmtlich Kohlenstoffverbindungen (Zuckerarten, Pflanzensäuren, ätherische Oele etc.). Krystallisirte Körper, wie Rohrzucker und Weinsäure, zeigen im krystallisirten Zustande keine Drehung, wohl aber, wenn sie geschmolzen und in Platten ausgegossen werden.

3. Es sind bis jetzt nur zwei Substanzen bekannt (Strychninsulfat und Amylamin-Alaun), welche sowohl im krystallisirten wie gelösten Zustande Drehungsvermögen besitzen.

Bei den Körpern der ersten Klasse verschwindet das Drehungsvermögen durch Auflösen oder Schmelzen und ist daher nur durch die krystallinische Structur bedingt. Es ist eine rein physikalische Erscheinung.

Die Körper der zweiten Klasse drehen im flüssigen Zustande. Am Terpentinöl, Campher u. a. hat GERNEZ (1864) nachgewiesen, dass sie ihr ursprüngliches Drehungsvermögen auch im Dampfzustande behalten. Dasselbe kommt daher dem einzelnen Moleküle zu, hängt also ab von der Anordnung der Atome und gehört dadurch in das Gebiet der Chemie.

Die optisch verschiedenen Modifikationen eines Körpers zeigen häufig gewisse Abweichungen, namentlich im Verhalten zu anderen activen Substanzen. Die Traubensäure enthält Krystallwasser, ihr Kalksalz ist erheblich schwerer löslich als das Kalksalz der isomeren Weinsäure, die ohnedies ohne Krystallwasser krystallisirt. Die rechtsdrehende Weinsäure liefert mit (activem) Asparagin eine krystallisirende Verbindung, die Linksweinsäure nicht (PASTEUR, *J.* 1853, 417). An den krystallisirbaren activen Substanzen beobachtet man meist das Auftreten von nicht congruenten hemiëdrischen Flächen. Doch giebt es auch inactive Substanzen, an deren Krystallen nicht congruente Hemiëdrie beobachtet wurde.

LE BEL hat zuerst (*Bl.* 22, 337) darauf aufmerksam gemacht, dass in den optisch activen Substanzen ein Kohlenstoffatom enthalten ist, das mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist. Zu dem gleichen Resultat kam VAN'T HOFF („*Die Lagerung der Atome im Raume*". Braunschweig, 1877), und er bezeichnet dergleichen Kohlenstoffatome als asymmetrische. Denkt man sich das Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraëders und die vier Radikale an den Ecken des Tetraëders, so wird infolge ungleichartiger Anziehung jedes der Radikale in einem anderen Abstande vom Kohlenstoff sich befinden. Daraus resultirt ein irreguläres Tetraëder, welches in zwei enantiomorphen Formen auftreten kann. Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom lässt das Auftreten optischer Activität erwarten, wobei zwei Modifikationen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen von gleicher Stärke auftreten können. Bei Substanzen, welche, wie die Weinsäure, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, und deren Molekül aus zwei gleich zusammengesetzten Atomgruppen besteht, wird, je nachdem diese letzteren gleiches oder entgegengesetztes Drehungsvermögen haben, aufser einer rechts und links activen Modifikation noch eine inactive, infolge intramolekularer Compensation, möglich sein (VAN'T HOFF).

Aus der Uebersicht der activen Körper (LANDOLT, *Drehungsvermögen* p. 25) ergiebt sich, dass

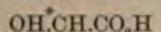
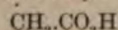
1. alle activen Substanzen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

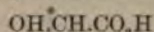
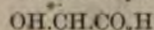
2. Körper, welchen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen, kein Drehungsvermögen zeigen.

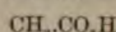
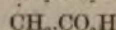
3. Es giebt inactive Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen (Methyläthyl-Carbinol, Aethomethoxalsäure . . .).

Die durch directe Synthese aus inactivem Material erhaltenen Körper sind inactiv. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure ist activ, die aus inactiver Bernsteinsäure bereitete Aepfelsäure ist inactiv.

Die Derivate eines activen Körpers bleiben activ, so lange der Kohlenstoff asymmetrisch bleibt. Die Salze, Aether, Amide etc. einer activen Säure behalten daher ihr Drehungsvermögen. Geht aber durch eine tiefere Reaktion die Asymmetrie verloren, so hört der Körper auf, activ zu sein. Aepfelsäure und Weinsäure sind activ:



Aepfelsäure



Weinsäure



Bernsteinsäure.

Entzieht man (durch HJ) der Aepfelsäure oder Weinsäure den Sauerstoff der Gruppe OH.CH., so entsteht aus beiden inactive Bernsteinsäure.

Eine Umwandlung activer Körper in isomere inactive findet häufig bei Einwirkung hoher Temperatur statt. Rechtsdrehende Weinsäure geht beim Erhitzen mit etwas Wasser auf 160° wesentlich in inactive nicht zerlegbare Traubensäure über.

Specifisches Drehungsvermögen. Bezeichnet

α = den für einen bestimmten Strahl beobachteten Ablenkungswinkel,
l = die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,
d = die Dichte der drehenden Flüssigkeit,
p = die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (der Procentgehalt),
c = p · d = die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 ccm Lösung (die Concentration),

so ist das specifische Drehungsvermögen $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \cdot p \cdot d}$.

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das specifische Drehungsvermögen meist ab, doch giebt es Substanzen (wie Weinsäure), bei denen das Drehungsvermögen mit der Temperatur zunimmt.

Die specifische Rotation gelöster activer Körper hängt ab von der Natur und der Menge des Lösungsmittels (Oudemans, *A.* 166, 65). Die meisten activen Substanzen zeigen mit steigendem Procentgehalt an Lösungsmittel eine Vermehrung der specifischen Rotation.

Bezeichnet q die Gewichtsmenge inactiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung, so ist

$$[\alpha] = A + B.q + C.q^2.$$

Um die Constanten und damit die wahre specifische Rotation zu ermitteln, stellt man zunächst drei verschiedene, nicht zu verdünnte Lösungen (für jedes Lösungsmittel) her und beobachtet das Drehungsvermögen für einen bestimmten Strahl. (Benutzt man gelbes Natriumlicht, entsprechend der Fraunhofer'schen Linie D, so wird das specifische Drehungsvermögen durch $[\alpha]_D$ bezeichnet.) Wird nun die Relation zwischen $[\alpha]$ und q graphisch ausgedrückt, und liegen die drei Punkte auf einer geraden Linie, so genügt der Ausdruck $[\alpha] = A + B.q$. Liegt aber der mittlere Punkt höher oder tiefer als die beiden anderen, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen und dann die Curve nach der Formel $[\alpha] = A + B.q + C.q^2$ zu berechnen. Indem man q = 0 setzt, erhält man den Werth von A, d. h. die specifische Rotation der reinen Substanz. Die Versuche sind mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen und daraus das Mittel der für A erhaltenen Werthe zu nehmen (Landolt, *A.* 189, 331).

Die specifische Drehung, welche ein activer Körper in einer Lösung von gegebener Zusammensetzung besitzt, ist eine constante Gröfse und kann als charakteristisches Merkmal der Substanz dienen. Damit aber die Angaben von $[\alpha]$ diesen Werth haben, ist jedesmal anzugeben: 1. auf welchen Lichtstrahl sich die Drehung bezieht, — 2. die Natur und Zusammensetzung des Lösungsmittels, — 3. die Menge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (p = Procentgehalt) oder die Anzahl Gramme in 100 ccm (c = Concentration), — 4. die Temperatur, bei welcher sowohl das Drehungsvermögen wie die Dichte oder das Volumen der Lösung ermittelt wurde, — 5. die Drehungsrichtung (rechts: +; links: —).

Sehr auffallend ist, dass gewisse active Substanzen ein entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen, je nach dem Lösungsmittel. Asparagin und Asparaginsäure sind in alkalischen Flüssigkeiten linksdrehend, in sauren Lösungen dagegen rechtsdrehend. Das unbedeutende Rotationsvermögen (nach links) des Mannites, in wässeriger Lösung, wird verstärkt durch Zusatz von Alkalien (NaOH, KHO, MgO, BaO); bei Gegenwart von NH_3 oder Alkalisalzen (NaCl, Na_2SO_4, Borax) tritt Rechtsdrehung ein.

Einfluss der Säuren auf das Drehungsvermögen der China-Alkaloïde: Oudemans, *A.* 182, 51; 197, 66 u. 69.

Optische Analyse eines Gemisches von China-Alkaloïden: HESSE, *A.* 182, 146; OUDEMANS, *A.* 182, 63 u. 65.

Molekulardrehungsvermögen. Bezeichnet P = das Molekulargewicht eines Körpers, so ist nach KRECKE (*J. pr.* [2], 5, 6) das Molekulardrehungsvermögen

$$[M] = \frac{P . [\alpha]}{100} .$$

Es drückt den Drehungswinkel aus, den eine gleiche Anzahl in der Volumeneinheit enthaltener Moleküle bewirkt, wenn der Strahl durch eine 1 mm dicke Schicht derselben hindurchgeht.

Die Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und chemischer Zusammensetzung bei activen Substanzen (KRECKE; LANDOLT, *B.* 6, 1073) sind bis jetzt nur aus dem specifischen Drehungsvermögen [α] abgeleitet worden. Da aber nur das der reinen Substanz zukommende Drehungsvermögen A eine constante Zahl ist, so haben die bisherigen theoretischen Speculationen nur einen untergeordneten Werth:

III. Fluorescenz. Experimental-Untersuchungen: LOMMEL, *J.* 1876, 140; 1877, 177; 1878. 161.

IV. Phosphorescenz. Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ phosphorescirt stark, wenn es mit alkoholischer Kalilösung (und Luft) geschüttelt wird (RADZISZEWSKY, *B.* 10, 70). Aehnlich verhalten sich p-Aldehyd, Furfurin, Hydranisamid etc. (RADZISZEWSKY, *B.* 10, 321). Alle bis jetzt in dieser Hinsicht untersuchten Körper sind Aldehyde oder Aldehydderivate, und die Eigenschaft der Phosphorescenz scheint daher durch die Oxydation eines Aldehydrestes hervorgerufen zu werden.

Verschiedene organische Körper (Terpene, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, Oelsäure, Elaïdinsäure, Olivenöl, Leberthran, Ricinölsäure, Fuselöl, Aethal, Cholesterin, Gallensäuren, Protagon ...) leuchten, wenn sie mit Kali und activem Sauerstoff zusammenkommen. Statt Kali können Cholin, Neurin oder Ammoniumbasen benutzt werden. Das Phosphorescenzlicht ist identisch mit jenem der leuchtenden Organismen. RADZISZEWSKY, *A.* 203, 305).

Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster Substanzen: KUNDT, *J.* 1874, 161; 1878, 177; — VOGEL, *B.* 11, 622, 913, 1363; — CLAES, *J.* 1878, 177; LEPEL, *B.* 11, 1146.

Absorption der ultravioletten Strahlen des Spectrums durch organische Substanzen. HARTLEY und HUNINGTON (*P. Beibl.* 3, 357) ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse:

1) Normale Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ absorbiren ultraviolette Strahlen stärker als die normalen Alkohole von gleichem Kohlenstoffgehalt;

2) Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Absorption bei Säuren und Alkoholen zu;

3. Isomere Benzolderivate zeigen sehr verschiedene Spectra.

Magnetisches Verhalten.

Magnetismus der Cyanverbindungen des Eisens, Nickels etc., der Eisenoxalate: WIEDEMANN, *Z.* 1869, 239.

Elektrisches Verhalten.

Leitungsfähigkeit von Aether, Terpentinöl etc. SAÏD-EFFENDI (*J.* 1869, 157). — Bestimmung des Widerstandes schlechtleitender Flüssigkeiten: DOMALIP, *J.* 1877, 162.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen.
(Reagenzienlehre.)

Die Reaktionen, welche die organischen Verbindungen eingehen, hängen ab von der Natur der Verbindung und von den Eigenschaften des angewandten Reagenzes. Die chemische Natur einer jeden Körperklasse wird im Folgenden einer jeden Gruppe vorangeschickt. Aus der Lehre von der Homologie ist bereits bekannt, dass das Verhalten innerhalb einer homologen Reihe ein sehr übereinstimmendes ist. Das Gleiche findet aber auch statt bei analogen Verbindungen, d. h. bei Verbindungen, welche demselben Typus (derselben Familie oder chemischen Funktion) angehören. So ist es eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde direct Sauerstoff aufzunehmen, Silberoxyd zu reduciren, sich mit Ammoniak und mit Alkalibisulfiten zu verbinden etc. Diese Eigenschaften besitzen nicht nur die Aldehyde von der Formel $C_nH_{2n}O$, sondern auch die von der Formel $C_nH_{2n-2}O$ oder $C_nH_{2n-8}O$, $C_nH_{2n-10}O$ etc.

Diesen verschiedenen Typen (Familien, Funktionen) gegenüber zeigen nun die Reagenzien ebenfalls ein bestimmtes Verhalten, das sich für viele Fälle in allgemeine Formeln bringen lässt. Vermöge seiner grofsen Affinität zum Wasserstoff pflegt z. B. das Chlor in der Art auf organische Körper einzuwirken, dass es denselben direct Wasserstoff entzieht ($CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = 2HCl + CH_3.CHO$) oder sich an die Stelle von Wasserstoff setzt ($CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$).

Der Zweck des Nachfolgenden ist, zu zeigen, in welcher Weise die gebräuchlichsten Reagenzien auf organische Verbindungen einwirken. Aus dem bestimmten Charakter eines jeden Reagenzes einerseits und der chemischen Natur jeder Gruppe von Verbindungen andererseits ergeben sich allgemeine Regeln, durch welche es möglich wird, eine Reaktion in bestimmter Richtung vorzunehmen. So haben wir allgemeine Regeln, nach denen wir Sauerstoff an die Stelle von Wasser setzen, Stickstoff einführen, Kohlenstoff anlagern etc. Infolge ihrer allgemeinen Anwendbarkeit sind diese Regeln zu wahren Methoden ausgearbeitet worden.

Eine Methode von allgemeinster Anwendbarkeit (für Körper der aromatischen Reihe) besteht in der Anwendung von Chloraluminium (Friedel, *J.* 1877, 320, 625). In Gegenwart von wenig wasserfreiem Chloraluminium gelingt es leicht, in den Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, direct Sauerstoff, Schwefel anzulagern und ebenso Kohlenstoff (in der Form von CH_3, CO, COCl).

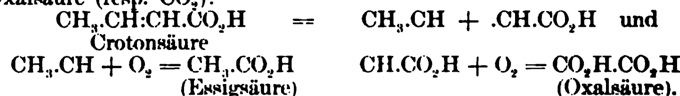
I. Oxydationen.

Als Oxydation betrachten wir die directe Anlagerung von Sauerstoff an eine organische Verbindung, die Entziehung von Wasserstoff und die Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff. Die Fälle, in denen infolge der Oxydation ein Theil des Kohlenstoffes sich in der Form von CO_2 vom Molekül loslöst, bezeichnen wir als Verbrennungen (partielle und totale); sie haben meist ein untergeordnetes Interesse. Wichtiger sind die Reaktionen, bei denen das Molekül der zu oxydirenden Verbindung in Körper mit geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfällt (Oxydation der Ketone).

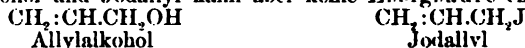
Die Natur des Oxydationsmittels ist sehr häufig von Einfluss auf den Verlauf der Oxydation. Naphtalin giebt z. B. beim Behandeln mit Eisessig und Chromsäureanhydrid wesentlich Naphtochinon und sehr wenig Phtalsäure, mit Chromsäuregemisch ($K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4) entsteht aber umgekehrt wenig oder gar kein Naphtochinon, dafür aber mehr Phtalsäure. — o-Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ kann nicht durch Chromsäure, wohl aber durch Kaliumpermanganat zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt werden.

Unterwirft man ungesättigte Körper aus der Fettreihe der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder verdünnter Salpetersäure, so tritt eine Sprengung des Moleküls an der

Stelle der doppelten Bindung ein. Jeder losgelöste Theil oxydirt sich dann weiter für sich und geht in die, unter den gegebenen Verhältnissen, beständigsten Oxydationsprodukte über (KEKULÉ, *A.* 162, 316). So zerfällt die Crotonsäure, bei der Oxydation, in Essigsäure und Oxalsäure (resp. CO_2):



Aus dem Allylalkohol und Jodallyl kann aber keine Essigsäure entstehen:

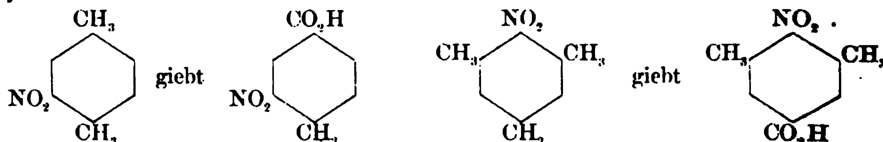


denn es trennt sich jedesmal ein Kohlenstoffatom als CH_2 los, und der Rest $CH.CH_2OH$ (oder $CH.CH_2J$) kann durch Oxydation wohl in Carboxylgruppen übergehen, es fehlt ihm aber an Wasserstoff, um eine Methylgruppe zu bilden. Allylalkohol und Jodallyl geben daher, bei der Oxydation, nur Ameisensäure CH_2O_2 und Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (KEKULÉ. RINNE, *B.* 6, 387).

Bei den aromatischen Verbindungen hängt der Verlauf der Oxydation von der Gegenwart stark negativer Gruppen (NO_2, CO_2H, SO_3H) ab. Während Toluol $C_6H_5.CH_3$ und selbst gechlortes Toluol $C_6H_4Cl.CH_3$ von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt werden, wird Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2)CH_3$ von dieser Säure kaum angegriffen. Eine rasche Oxydation des Nitrotoluols ist nur durch Chromsäuremischung ausführbar, oder man muss dasselbe mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre stark erhitzen. Dinitrotoluol $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$ wird auch vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Kohlenwasserstoffe mit unsymmetrischer Lagerung der Seitenketten geben bei der Oxydation isomere einbasische Säuren, je nachdem welche Seitenkette zu CO_2H oxydirt wird. a-Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ giebt bei der Oxydation zwei isomere Säuren $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$, — s$C_6H_3(CH_3)_3$ giebt nur eine Säure $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$.

Befindet sich neben der (Alkyl-)Seitenkette eine negative Gruppe (NO_2..), so wird diese Seitenkette durch Salpetersäure oder Chromsäure, unter gewöhnlichem Druck, nicht oxydirt.



1. **Sauerstoff.** Der freie Sauerstoff (oder auch Luft) wird nur in seltenen Fällen zur Oxydation benutzt: bei niederer Temperatur wirkt er träge ein, und bei hoher veranlasst er totale Verbrennung. Die Aldehyde ziehen direct Sauerstoff an. Die Phenole, besonders die mehratomigen, absorbiren, bei Gegenwart von Kali oder Natron, begierig Sauerstoff (Anwendung des Pyrogallin in der Gasanalyse).

In einer wirksameren Form erhält man den freien Sauerstoff bei Anwendung von Platinmohr. Dieser Körper wirkt durch sein Anziehungsvermögen für Gase (Luft). Man verwendet ihn zuweilen zur Oxydation von Alkoholen, welche dabei zu Säuren oxydirt werden. Um die Wirkung des Platinmohrs zu mäfsigen, werden die zu oxydirenden Alkohole vorher mit Wasser verdünnt. Ist der Alkohol leicht flüchtig, so bringt man Alkohol und Platinmohr in zwei getrennte Gefäfse unter eine Glasglocke.

2. **Ozon** wirkt auf die wässerige Lösung von ein- oder mehratomigen Alkoholen der Fettreihe sehr langsam ein. Noch geringer ist die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf diese Körper (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 332). Verhalten des Ozons gegen Säuren etc.: GORUP, *A.* 125, 207.

3. **Silberoxyd.** Aldehyde gehen beim Behandeln mit Silberoxyd leicht in Säuren (resp. deren Silbersalze) über.

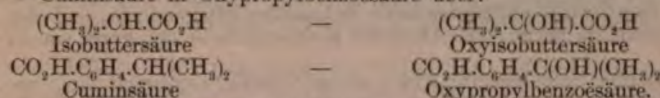
4. **Braunstein, MnO_2.** Der Braunstein wirkt nur bei Glühhitze auf organische Substanzen ein und bewirkt dann leicht totale Verbrennung. Mit verdünnter Schwefelsäure gemengt, dient er zur Oxydation der primären Alkohole, d. h. also zur Darstellung von Aldehyden und Säuren. — In der aromatischen Reihe gehen die p-Biderivate des Benzols, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, in Chinon über.

5. **Kaliumpermanganat, $KMnO_4$.** In saurer Lösung ist das Kaliumpermanganat ein stark oxydirendes Mittel. Man benutzt es deshalb, in der Analyse, zur Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser.

In alkalischer Lösung wirkt es viel ruhiger und wird mit Erfolg zur Oxydation von Orthoderivaten, in der aromatischen Reihe, benutzt. So lässt sich die o-Toluylsäure

durch alkalische Kaliumpermanganatlösung in Phtalsäure überführen (WEITH, *B.* 7, 1057), während sie von Chromsäure total verbrannt wird. Als Oxydationsgemisch wendet man auf 15 Ccm vierzehnprocentiger Natronlauge 50 Ccm Chamäleonlösung an (von der 32 Ccm = 10 Ccm Normaloxalsäure sind. WEITH). Das Erhitzen (auf dem Wasserbade) dauert meist längere Zeit.

Das Gemisch von Natronlauge und $KMnO_4$ lagert an tertiären Wassertoff direct Sauerstoff an (R. MEYER, *B.* 11, 1789). (Wenn ein Kohlenstoffatom mit drei verschiedenen Gruppen oder Atomen verbunden ist und nur ein Wasserstoffatom gebunden hält, so kann letzteres als tertiäres Wasserstoffatom bezeichnet werden). Isobuttersäure geht in Oxyisobuttersäure, — Cuminsäure in Oxypropylbenzoësäure über:



$(CH_3)_2.CH.CO_2H$ Isobuttersäure	—	$(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$ Oxyisobuttersäure
$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ Cuminsäure	—	$CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$ Oxypropylbenzoësäure.

Allgemeines Verhalten von Säuren und Kohlenwasserstoffen gegen $KMnO_4$: BERTHELOT, *J.* 1867, 334.

6. Andere alkalische Oxydationsmittel sind: ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali, FEHLING'sche Lösung (Gemisch von Kupfervitriol, Weinsäure, Aetznatron). Die Wirkungsweise dieser Reagenzien ist derjenigen des Kaliumpermanganates ähnlich, nur eine gelindere.

7. **Eisenchlorid,** $FeCl_3$ dient in wässeriger Lösung als gelindes Oxydationsmittel. Es entzieht den (aromatischen) Diaminen und den Hydrazoderivaten direct Wasserstoff. — Merkwürdig ist, dass es den beiden Naphtolen $C_{10}H_7(OH)$ Wasserstoff aus dem Kern entzieht und dadurch Condensationsprodukte $\begin{matrix} C_{10}H_6(OH) \\ \vdots \\ C_{10}H_{16}(OH) \end{matrix}$ liefert.

Eisenchlorid ist ein empfindliches Reagenz auf ein- und mehrwerthige Phenole, deren wässerige Lösung es blau, grün, violett oder schwarz färbt. Eine ähnliche Färbung zeigen die Gerbstoffe und diejenigen aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl im Verhältniss zur Carboxylgruppe in der Orthostellung enthalten. Daher giebt nur Salicylsäure (Orthooxybenzoësäure) $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die isomeren Para- und Metaoxybenzoësäure aber nicht.

Ist in den obigen Oxysäuren und Phenolen der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung.

8. **Bleioxyde.** Das Bleihyperoxyd wirkt dem Braunstein ähnlich. In höherer Temperatur und trocken angewandt, bewirkt es Verbrennungen (Abspaltung von Kohlenstoff). Bleioxyd entzieht in höherer Temperatur den (aromatischen) Kohlenwasserstoffen Wasserstoff. So entsteht beim Ueberleiten von Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$ über glühendes Bleioxyd Anthracen $C_{14}H_{10}$, aus Benzol C_6H_6 entsteht Diphenyl $C_{12}H_{10}$, — aus Toluol C_7H_8: Stilben $C_{14}H_{12}$ etc. (BEHR, VAN DORP, *B.* 6, 753).

Eine ähnliche Wasserstoffentziehung bewirkte SMITH (*B.* 9, 467; 12, 720) dadurch, dass er den Kohlenwasserstoff dampfförmig mit Zinnchlorid $SnCl_4$ oder Antimonchlorür $SbCl_3$ durch ein glühendes Rohr leitete. Aus Naphtalin $C_{10}H_8$ entstand auf diese Weise Dinaphthyl $C_{20}H_{14}$.

9. **Chromsäure.** Ein Oxydationsmittel von allgemeinster Anwendbarkeit. Es dient zur Oxydation von Alkoholen (Darstellung von Aldehyden und Säuren aus primären Alkoholen, — von Ketonen aus secundären Alkoholen), Ketonen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Darstellung der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Homologen des Benzols, — Darstellung von Chinonen) etc.

Die Chromsäure wird in zweierlei Formen angewendet: entweder benutzt man ein Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oder von Chromsäureanhydrid und Essigsäure. Beide Mischungen wirken nicht gleichartig ein: das freie Chromsäureanhydrid reagirt gewöhnlich heftiger als das Gemisch aus $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4.

Arbeitet man mit dem Kaliumsalz, so hat man es in seiner Gewalt, durch stärkeres oder schwächeres Verdünnen der Schwefelsäure die Wirkung des Gemisches beliebig zu reguliren. Auch scheint die Menge der Schwefelsäure von Einfluss zu sein. Wendet man mehr (verdünnte) Schwefelsäure, als theoretisch zur Zerlegung des Bichromates erforderlich ist, an, so wird die Oxydation beschleunigt.

Für die Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} hat sich als am zweckmäfsigsten folgendes Verhältniss ergeben: 10 Thle. Kohlenwasserstoff, 40 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 55 Thle. Schwefelsäure mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt (BEILSTEIN, *A.* 133, 41).

POPOW zeigte, dass sich die Constitution der Ketone aus ihrem Verhalten gegen Chromsäuremischung erschliessen lässt, und dass man auch die Struktur der Säuren ermit-

teln kann, wenn man sie in Ketone überführt und dann letztere oxydirt. Als Oxydationsmischung empfiehlt er: 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4, 10 Thle. H_2O (*A.* 161, 291).

Chapman versuchte die Constitution von Säuren und anderen Verbindungen durch partielle Oxydation derselben mit Chromsäuregemisch zu ermitteln. Er benutzte Lösungen mit 3, 5, 8 Proc. $K_2Cr_2O_7$ (*J.* 1866, 278; *Z.* 1867, 308).

Bei der Darstellung von Chinonen aus Kohlenwasserstoffen löst man letztere in Eisessig und trägt Chromsäureanhydrid ein (Fritzsche, *J.* 1868, 407; vergl. Graebe, Liebermann, *A. Spl.* 7, 285).

10. **Salpetersäure.** Die Salpetersäure eignet sich nur in *verdünntem* Zustande (ein Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,38 und zwei Vol. Wasser) zu Oxydationszwecken. Die concentrirte Säure wirkt auf aromatische Substanzen nitrirend ein, und den Körpern der Fettreihe entzieht sie leicht einen Theil des Kohlenstoffs in der Form von CO_2 oder Oxalsäure.

Die verdünnte Salpetersäure wirkt weniger heftig oxydirend ein, wie Chromsäure. p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ wird von Chromsäuremischung zu Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt, giebt aber beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ (Beilstein, *A.* 133, 40 u. 137, 302). Auch gelang es, Substanzen der Orthoreihe zu oxydiren, welche vom Chromsäuregemisch total verbrannt werden.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt stark sauerstoffhaltige Körper der Fettreihe (Zuckerarten, Kohlenhydrate etc.) unter Bildung von Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Eine glatte Oxydation erfolgt nur bei schwefelhaltigen Substanzen, welche zweiwerthigen Schwefel enthalten. Mercaptane werden von starker Salpetersäure in Sulfonsäuren übergeführt und Sulfide in Sulfone. In beiden Fällen geht der zweiwerthige Schwefel in sechswerthigen über.



$$\overset{II}{CH_3.CH_2.SH} + O_3 = \overset{VI}{CH_3.CH_2.SO_2(OH)}$$
Mercaptan — Aethylsulfonsäure

$$(C_2H_5)_2\overset{II}{S} + O_2 = (C_2H_5)_2\overset{VI}{SO_2}$$
Aethylsulfid — Diäthylsulfon.

Die Sulfide R_2S werden von einer schwächeren Säure erst in Oxyde übergeführt: $R_2\overset{IV}{S}O$.

Nitrokörper. Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Körper aus der aromatischen Reihe durch Salpetersäure in Nitroverbindungen übergeführt zu werden. Je wasserstoffärmer im Verhältniss zum Kohlenstoff die Substanz ist, um so leichter wird sie nitrirt. Während Benzol C_6H_6 (der Reihe C_nH_{2n-6} angehörig) von rauchender Salpetersäure selbst beim Kochen nur in Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ übergeführt wird, giebt Naphtalin $C_{10}H_8$ (aus der Reihe C_nH_{2n-12}) unter diesen Umständen Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$. Wie es scheint, werden die höheren Glieder einer homologen Reihe leichter nitrirt als die niederen. Dieselbe rauchende Salpetersäure, welche in der Kälte Toluol $C_6H_5.CH_3$ nur in Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2).CH_3$ umwandelt, erzeugt unter denselben Verhältnissen aus Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ viel Dinitroxylol $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. So groſs ist die Fähigkeit der aromatischen Körper Nitroderivate zu bilden, dass selbst stark oxydirbare Körper, wie Bittermandelöl (ein Aldehyd), beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure nitrirt und nicht oxydirt werden.

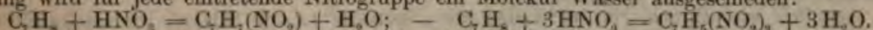
Die Nitrirung, d. h. die Ersetzung von Wasserstoff durch die Nitrogruppe NO_2, erfolgt stets im Kern, niemals in der Seitenkette.

Fast alle Nitrokörper lösen sich mehr oder weniger leicht in rauchender Salpetersäure, und eine allgemeine Darstellungsweise der Nitrokörper besteht daher einfach darin, den zu nitrirenden Körper in concentrirter Salpetersäure zu lösen, die Lösung nöthigenfalls zu erwärmen und dann mit Wasser zu versetzen. Die Nitrokörper sind in Wasser meist schwer löslich und fallen auf Zusatz von Wasser aus der salpetersauren Lösung aus.

Gewöhnlich benutzt man zum Nitriren rauchende Salpetersäure. Einige Körperklassen (Phenole, Oxysäuren) nitriren sich aber so leicht, dass rauchende Salpetersäure sofort ein Di- oder Trinitroderivat liefert (Phenol C_6H_6O entzündet sich beim Uebergieſsen mit rauchender Salpetersäure). In solchen Fällen wendet man verdünnte Salpetersäure an, oder man löst den zu nitrirenden Körper in Eisessig oder Alkohol und giebt die theoretische Menge starker Salpetersäure hinzu.

Um Di- oder Trinitroderivate zu erhalten, muss man die zu nitrirenden Substanzen längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochen oder besser, man trägt sie in ein Gemisch von (1 Thl.) rauchender Salpetersäure und (1—2 Thln.) concentrirter (resp. rauchender) Schwefelsäure ein. Nöthigenfalls sind die Substanzen mit der Salpeter-Schwefelsäure zu kochen. Dann fällt man die Lösung mit Wasser. Die Schwefelsäure

hat hierbei den Zweck, das beim Nitriren gebildete Wasser zu binden. Bei jeder Nitrirung wird für jede eintretende Nitrogruppe ein Molekül Wasser ausgeschieden:



$C_7H_8 + HNO_3 = C_7H_7(NO_2) + H_2O$; — $C_7H_8 + 3HNO_3 = C_7H_5(NO_2)_3 + 3H_2O$.

Durch dieses Wasser wird natürlich die nitrirende Wirkung der Schwefelsäure abgeschwächt. Setzt man nun starke Schwefelsäure zu, so zieht letztere alles Wasser an sich, Die Körper der aromatischen Reihe verbinden sich leicht mit rauchender Schwefelsäure. trotzdem überwiegt in dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure doch die Wirkungsweise der ersteren Säure. BERTHELOT (*Bl.* 31, 354) erklärt diese Thatsache aus dem Umstande, dass beim Nitriren viel mehr Wärme frei wird, als bei der Vereinigung desselben Körpers mit Schwefelsäure. Ein Mol. Benzol C_6H_6 entwickelt bei der Bildung von Nitrobenzol 36,6 Calor. bei der Vereinigung mit Schwefelsäure aber weniger als 14,4 Calor.

Eine andere Methode zur Darstellung der höher nitrirten Produkte besteht darin, dass man die Substanzen kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Lange darf diese Einwirkung nicht fortgesetzt werden, weil sonst eine Verbrennung der Substanz erfolgt. (CARIUS' Methode zur Bestimmung der Haloïde etc. in organischen Substanzen.)

Es ist nicht gelungen, mehr als vier Atome Wasserstoff in einer Substanz durch Nitrogruppen zu ersetzen.

Die Nitroderivate zeichnen sich durch einige allgemeine Eigenschaften aus. Sie sind gelb oder röthlich gefärbt, schwer oder nicht flüchtig. Nur Mononitroderivate destilliren zuweilen unzersetzt oder lassen sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Jedenfalls sieden die Nitroderivate erheblich höher als die entsprechenden Chlor-, Brom- oder Jod-Substitutionsprodukte.

Dinitroderivate sind weder für sich noch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die höher nitrirten Körper verpuffen bei raschem Erhitzen.

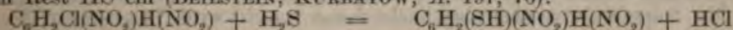
Bei der Destillation mit Chlorkalklösung liefern Nitrokörper Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$, leicht kenntlich am heftigen Geruch.

Reduktionsmittel wirken sehr leicht auf Nitrokörper ein. Eine directe (totale oder theilweise) Entziehung des Sauerstoffes aus der Nitrogruppe wird durch Natriumamalgam bewirkt. Aehnlich wirkt alkoholische Kalilauge.

Allgemeiner ist die Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe. Diese Reaktion wurde zuerst von ZININ (*A.* 44, 283) entdeckt und vermittelst Schwefelammonium ausgeführt: $C_6H_5(NO_2) + 3H_2S = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O + 3S$.

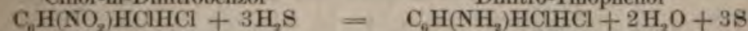
Meist wendet man alkoholisches Schwefelammonium an. Auf Di- oder Trinitrokörper wirkt es stufenweise ein, indem es eine Nitrogruppe nach der anderen zu Amido (NH_2) reducirt.

Auf Nitrokörper, welche aufserdem Haloïde (Chlor, Brom, Jod) im Kern enthalten, wirkt der Schwefelwasserstoff nur dann reducirend ein, wenn die Nitrogruppe nicht neben dem Haloïd gelagert ist. Ist letzteres der Fall, so tritt eine Umsetzung des Haloïds gegen den Rest HS ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 76):



$$C_6H_2Cl(NO_2)H(NO_2) + H_2S \quad = \quad C_6H_2(SH)(NO_2)H(NO_2) + HCl$$

Chlor-m-Dinitrobenzol — Dinitro-Thiophenol



$$C_6H(NO_2)HClHCl + 3H_2S \quad = \quad C_6H(NH_2)HClHCl + 2H_2O + 3S$$

s-Nitro-m-Dichlorbenzol — (s)-m-Dichloranilin.

Freier Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf Nitrokörper, erst bei Zusatz von etwas Ammoniak beginnt die Reaktion. MERZ und WEITH (*Z.* 1869, 242) haben gefunden, dass bei Gegenwart von Kupferpulver oder von platinirtem Kupfer der freie Schwefelwasserstoff reducirend wirkt.

Das eleganteste Reductionsmittel ist ein Gemenge von Zinn und concentrirter Salzsäure oder besser eine salzsaure Zinnchlorürlösung (LIMPRICHT, *B.* 11, 35). Wie BEILSTEIN (*A.* 130, 242) zeigte, werden durch Zinn und Salzsäure sämmtliche Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt. Es rührt dies daher, dass ein Dinitrokörper in Salzsäure nicht löslich ist, wohl aber ein Nitro-Amidokörper, auf welchen dann das Gemenge von Zinn und Salzsäure gleich weiter wirkt. Ist aber der Dinitrokörper von Anfang an gelöst (etwa in Alkohol), so gelingt es unter Anwendung der theoretischen Menge Zinn, die Reduktion auf halbem Wege stehen zu lassen und einen intermediären Nitroamidokörper zu erhalten (KEKULÉ, *Z.* 1866, 695).

Da die Amidokörper basische Eigenschaften haben, so pflegt bei der Reduction mit Zinnchlorür eine völlige Lösung einzutreten. Das in Lösung gegangene Zinn wird (aus der stark verdünnten oder durch Abdampfen von der überschüssigen Salzsäure befreiten Flüssigkeit) durch H_2S ausgefällt. — Die Reduktion mit Zinnchlorid ist besonders in denen Fällen anzuwenden, wo das Reduktionsprodukt in Gegenwart von NH_3 unbeständig ist (Darstellung von Amidosalicylsäure etc.).

Aehnlich wie Zinnchlorür, aber viel schwächer, wirkt ein Gemenge von Zink und Salzsäure oder Zink und Essigsäure.

Aehnlich wie Zinnchlorür wirkt das von BÉCHAMP (*A. ch.* [3], 42. 186) empfohlene Gemisch von Essigsäure und Eisenfeile; auch es reducirt alle Nitrogruppen. Dasselbe gilt für Jodwasserstoffsäure, die man für sich oder gemengt mit (rothem) Phosphor verwendet. Statt dieser Säure kann man auch die Substanz mit Jodphosphor (PJ_2) und Wasser versetzen.

Cyankalium wirkt nur auf Di- und Trinitroderivate ein. Soweit die bis jetzt gesammelten Erfahrungen erkennen lassen (siehe Di- und Trinitrophenol) ersetzt das Cyankalium den Sauerstoff der Nitrogruppe durch (zwei Atome) Cyan.

Ammoniumsulfit $(NH_4)_2SO_3$ reducirt das Nitronaphtalin zu Amidosulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$.

Chlor-, brom- oder jodhaltige Substitutionsprodukte aus der aromatischen Reihe lassen sich leicht nitriren, häufig leichter als die Stammsubstanz. Dafür ist aber das Chloriren etc. eines Nitrokörpers sehr schwer und gelingt nur unter Anwendung eines Hülfsmittels (Zusatz von Jod, Antimonchlorür).

Von rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden die Nitrokörper (z. B. Nitrobenzol) nur in sehr hoher Temperatur (190—230°) angegriffen. Es entsteht Reduktion und Substitution (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 204). $C_6H_5NO_2 + 6HBr = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 6Br$; — $C_6H_5NH_2 + Br_6 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$. . . .

Nitrokörper der Fettreihe. Einige wenige Fälle ausgenommen (Knallquecksilber) gelingt es nicht, in der Fettreihe Nitrokörper durch Anwendung von Salpetersäure darzustellen. Meist dienen dazu Nitrite (KNO_2, $AgNO_2$), welche man auf Brom- oder Jodderivate einwirken lässt ($CH_3.J + AgNO_2 = CH_3.NO_2 + AgJ$).

Die Mononitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} unterscheiden sich von den isomeren Salpetrigsäure-Aethern durch eine höhere Dichte und einen bedeutend höheren Siedepunkt. Von Reduktionsmitteln (Essigsäure und Eisen) werden sie in Amidoderivate (Alkoholbasen) übergeführt.

Diejenigen Dinitroderivate, in welchen beide Nitrogruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, geben bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure beide Stickstoffatome als Hydroxylamin NH_3O aus. (V. MEYER, *B.* 9, 701) $(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + 8H = (CH_3)_2CO + 2NH_3O + H_2O$.

Bei der Bildung von Nitrokörpern wird viel mehr Wärme frei als bei der Bildung von Salpetersäure-Aethern und selbst von Salpetersäure-Salzen (wie KNO_3). BERTHELOT, *A. ch.* [5], 9, 316.

Bei der Bildung von

Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$	werden	36,6	Calor.
Salpeteräther	$C_2H_5.NO_3$	„	6,2	„
Nitroglycerin	$C_3H_5(NO_3)_3$	„	14,7	„

entwickelt. Daraus erklärt sich, warum Nitrokörper von (wässerigen) Alkalien nicht angegriffen werden, Salpetersäureaether aber leicht davon verseift wird (BERTHELOT, *Bl.* 28, 533).

Quantitative Bestimmung von Nitrokörpern (der aromatischen Reihe). (LIMPRICHT, *B.* 11, 35, 40).

a) Nicht flüchtige Körper. 0,2 g Substanz werden in einem 100 ccm-Fläschchen mit 100 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn in concentrirter HCl gelöst und die Lösung, nach dem Zusatz von 50 ccm concentrirter Salzsäure, auf ein Liter verdünnt) einige Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf und nimmt 10 ccm zur Analyse heraus. Diese werden mit Wasser verdünnt, mit Weinsäurelösung (180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz zu einem Liter gelöst) versetzt, bis der Niederschlag sich gelöst hat und dann mit $^1/_{10}$ Jodlösung (12,7 g Jod in Jodkalium zu einem Liter gelöst) und Stärke bis zur Blaufärbung titrirt.

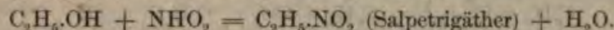
b) Flüchtige Substanzen. Die Substanz wird in einem Röhrchen von 8 mm Weite und 3 cm Länge abgewogen und in ein 13—15 mm weites und 20 cm langes Rohr eingeführt. Man giebt 10 ccm titrirte Zinnchlorürlösung hinzu, schmilzt das äufsere Rohr zu und erhitzt im Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Röhreninhalt in das 100 ccm-Fläschchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und pipettirt 10 ccm zur Analyse heraus.

11. **Salpetrige Säure.** Dient als specifisches Reagenz zur Zerlegung von Amidokörpern. Man bereitet die Säure durch Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35). Körper, welche die NH_2-Gruppe enthalten, werden (in wässeriger Lösung) von salpetriger Säure derart zersetzt, dass die NH_2-Gruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird.



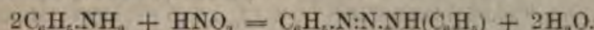
$$C_2H_5.NH_2 + H_2O = C_2H_5(OH) + NH_3.$$

Das frei werdende Ammoniak zerfällt dann weiter, mit der salpetrigen Säure, in Stickstoff und Wasser. Auch die neuauftretende Substanz unterliegt oft einer weiteren Einwirkung der salpetrigen Säure. Im obigen Beispiel z. B.:



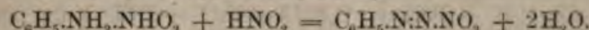
$$C_2H_5.OH + NHO_2 = C_2H_5.NO_2 \text{ (Salpetrigäther)} + H_2O.$$

Abweichend verhalten sich die Amidokörper der aromatischen Reihe nur insofern, als bei ihnen unter gewissen Umständen die salpetrige Säure substituirend einwirkt. Lässt man salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung eines Amidokörpers einwirken, so entsteht ein Diazoamidoderivat (GRIESS):



$$2C_6H_5.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5.N{:}N.NH(C_6H_5) + 2H_2O.$$

Leitet man salpetrige Säure über das im Wasser vertheilte salpetersaure Salz eines Amidokörpers, so entsteht ein Diazoderivat (GRIESS):



$$C_6H_5.NH_2.NHO_3 + HNO_2 = C_6H_5.N{:}N.NO_3 + 2H_2O.$$

Auf tertiäre Amine NR_3 (z. B. Trimethylamin $N(CH_3)_3$) ist salpetrige Säure ohne Einwirkung (HEINTZ, *A.* 138, 300). Mit Imidkörpern (NH-Imid) NR_2H (d. h. solchen, welche nur ein Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten) verbindet sich salpetrige Säure zu Nitrosokörpern: $NHR_2 + HNO_2 = N(NO)R_2 + H_2O$.

Nitrosokörper. Die Nitrosokörper enthalten die Gruppe NO, am häufigsten gebunden an Stickstoff: $(C_2H_5)_2N(NO)$ — Nitrosodiäthylamin). Sie lassen sich aber nur aus Imiden von basischem Charakter darstellen (BAEYER, *B.* 2, 682): Succinimid $C_4H_4O_2.NH$ und Benzanilid $C_7H_5O.NH(C_6H_5)$, Körper von mehr saurem Charakter, liefern keine Nitrosoderivate. Je stärker basisch das Imid ist, aus welchem der Nitrosokörper entstanden, um so beständiger ist auch letzterer. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gehen die Nitrosokörper in Hydrazine $R_2.N.(NH_2)$ über (E. FISCHER, *A.* 190, 147).

Mit Phenol C_6H_6O und Oxyphenolen $C_6H_6O_2$ verbindet sich (wässerige) salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosoderivaten, in welchen aber die NO-Gruppe im Kern enthalten ist: Nitrosophenol $C_6H_4(NO)(OH)$. Diese Nitrosophenole sind intermediäre Produkte zwischen den Phenolen und ihren Nitroderivaten. Nitrosophenol geht durch Oxydation in Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ über, und bei der Reduktion giebt es, wie Nitrophenol, Amidophenol.

Für die Darstellung der Nitrosophenole empfehlen STENHOUSE und GROVES (*A.* 188, 354) eine Lösung von N_2O_3 in concentrirter Schwefelsäure. (200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,31) werden mit As_2O_3 erwärmt und die Gase in 250 g H_2SO_4 aufgefangen. Man wägt die Nitritlösung und setzt so viel H_2SO_4 hinzu, dass in 100 Thln. Lösung 15 Thle. N_2O_3 enthalten sind).

In ätherischer Lösung verbinden sich Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und Orcin $C_7H_6(OH)_2$ mit salpetriger Säure zu complicirten Azoverbindungen.

Reaktion auf Nitrosokörper. Man löst die Substanz in überschüssigem Phenol und giebt wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Masse färbt sich und nimmt auf Zusatz von Wasser und Kalilauge eine intensive blaue Farbe an (LIEBERMANN, *B.* 7, 248; BAEYER, *B.* 7, 966).

12. **Chlor.** Das Chlor verbindet sich mit ungesättigten Körpern direct. Auf Alkohole wirkt es oxydirend, d. h. es entzieht ihnen Wasserstoff. $C_2H_6O + Cl_2 = C_2H_4O$ (Aldehyd) $+ 2HCl$.

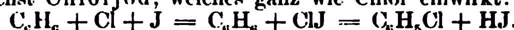
Am gewöhnlichsten wirkt Chlor substituirend ein, d. h. es ersetzt den Wasserstoff.

Das freie Chlor wirkt träge auf organische Substanzen ein. Seine Wirkung wird sehr erheblich gesteigert, sobald man im Sonnenlicht operirt. Häufig bewirkt auch eine Erwärmung des zu chlorirenden Körpers eine Beschleunigung der Reaktion. GRIMAUX (*B.* 5, 222) fand, dass mit Chlor gesättigtes Chloroform das Benzol C_6H_6 in Hexachlorid $C_6H_6Cl_6$ und Naphtalin in Tetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ umwandelt (100 Thle. Chloroform lösen bei 0° 28 g und bei 10° 25 g Chlor).

DAMOISEAU (*Bl.* 27, 113) beschleunigt die Substitution dadurch, dass er die zu chlorirende Substanz mit Chlor über auf 250—400° erhitzte Thierkohle leitet. (Letztere bereitet man durch Glühen von getrocknetem Blut mit Pottasche, Auslaugen der Masse mit Wasser und erneutes Glühen).

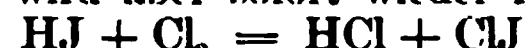
Statt des freien Chlors ist es oft zweckmäfsig Chlor in statu nascendi einwirken zu lassen, und dann kocht man die Substanz mit einem Gemenge von $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2 und Salzsäure; ähnlich wirkt Chlorkalklösung. Auf Körper von negativer Natur (Säuren) wirkt Chlor viel schwerer ein als auf indifferente Körper oder solche von basischer Natur. Um Säuren zu chloriren, erhitzt man die Substanz mit der Chlormischung im zugeschmolzenen Rohr, oder man nimmt einen Körper zu Hülfe, der als Ueberträger des Chlors dient (Jod, Antimonchlorid, Molybdänchlorid).

H. MÜLLER (*J.* 1862, 414) fand, dass die Einwirkung des Chlors viel rascher und gleichmäfsiger erfolgt, wenn der Substanz nur wenig Jod zugesetzt wird. Das Chlor erzeugt dann zunächst Chlorjod, welches ganz wie Chlor einwirkt:



$$C_6H_6 + Cl + J = C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ.$$

Der freiwerdende Jodwasserstoff wird aber sofort wieder in Chlorjod übergeführt:



$$HJ + Cl_2 = HCl + ClJ$$

und die chlorirende Wirkung des Chlorjods beginnt aufs neue. Eine kleine Menge Jod kann daher fortwährend als Chlorüberträger dienen. Lässt man das Chlorjod in höherer Temperatur (bis zu 350°) einwirken, so erfolgt eine totale Chlorirung der Substanz, meist unter Abspaltung von Chlorkohlenstoff (CCl_4, C_2Cl_6 . . .) (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1296; RUOFF, *B.* 9, 1483; KRAFFT, *B.* 10, 801).

Ein noch wirksamerer Chlorüberträger als Jod ist das Antimonchlorür $SbCl_3$. Es bildet zunächst Antimonchlorid $SbCl_5$, und dieses wirkt sehr leicht chlorirend ein (H. MÜLLER, *J.* 1862, 416) $C_6H_6 + SbCl_5 = C_6H_5Cl + SbCl_3 + HCl$. Leitet man weiter Chlor ein, so entsteht wieder $SbCl_5$, dieses giebt sofort zwei Atome Chlor ab etc. Eine erschöpfende Chlorirung des Benzols unter gewöhnlichem Druck ist mit Jod nicht ausführbar, gelingt aber sehr leicht bei Anwendung von Antimonchlorid (vgl. RUOFF, *B.* 9, 1486).

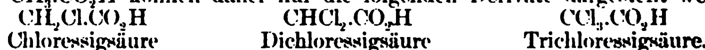
Benutzt man Jod als Chlorüberträger, so bilden sich fast stets kleine Mengen jodhaltiger Nebenprodukte, die schwer aus dem gechlorten Körper zu entfernen sind. ARONHEIM (*B.* 8, 1400; 9, 1788) benutzt daher Molybdänchlorid $MoCl_5$ als Chlorüberträger. Dasselbe wirkt lebhaft und rasch, bewirkt eine sehr gleichförmige, stufenweise Chlorirung und lässt sich aus dem Reaktionsprodukt leicht entfernen.

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sind sehr beständig: sie werden beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt und geben mit Silberlösung keinen Niederschlag von Chlorsilber. Weit unbeständiger sind jene Chlorderivate der Fettreihe, welche zugleich Sauerstoff enthalten (gechlorte Säuren, Ketone etc.). Dieselben zersetzen sich beim Kochen mit starken Basen oder Silberoxyd und häufig sogar beim Kochen mit Wasser. Bei allen diesen Zersetzungen tritt das Chlor als Chlormetall (resp. HCl) aus. Hängt das Chloratom an einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome, so wird der Körper schon durch kaltes Wasser zersetzt, $CH_3.COCl$ (Chloracetyl) + $H_2O = HCl + CH_3.CO_2H$ (Essigsäure).

Alle brennbaren chlorhaltigen Substanzen färben die Flamme grün.

Alle Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus und tauschen nur sehr schwer (etwa durch Schmelzen mit Aetzkali) das Chlor aus.

Das Chlor substituirt nur den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff. Aus der Essigsäure $CH_3.CO_2H$ können daher nur die folgenden Derivate dargestellt werden:



$CH_2Cl.CO_2H$	$CHCl_2.CO_2H$	$CCl_3.CO_2H$
Chloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure.

Der Eintritt von Chlor in das Molekül eines Körpers aus der aromatischen Reihe erfolgt nach bestimmten Gesetzen:

1. Wirkt das Chlor in höherer Temperatur ein, so geht es in die Seitenkette, — bei niederer Temperatur, oder in Gegenwart von Jod, tritt es in den Kern ein.

2. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt bei einem Monoderivat des Benzols, welches die Gruppen SO_3H, CO_2H oder NO_2 enthält, an der Metastelle, bei allen übrigen Monoderivaten vorzugsweise an der Parastelle und nur in kleinerer Menge an der Orthostelle.

Für die Fettreihe lassen sich nicht so allgemeine Regeln aufstellen. Am häufigsten beobachtet man Folgendes:

1. Beim Chloriren einer Säure geht das Chlor an das dem Carboxyl zunächst gelagerte Kohlenstoffatom:



$CH_3.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CHCl.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$
Propionsäure	α-Chlorpropionsäure	Buttersäure	α-Chlorbuttersäure.

2. Etwas Aehnliches findet man beim Chloriren anderer sauerstoffhaltiger Körper: das Chlor geht vorzugsweise an das mit Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom.

Beim Chloriren von Aether $(C_2H_5)_2O$ z. B. entsteht Monochloräther: $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$. Daher wirkt das Chlor auch auf Alkohole nicht chlorirend ein, indem es sich des beim Hydroxyl befindlichen Wasserstoffes bemächtigt:



$$CH_3.CH_2(OH) + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl;$$

und nun erst erfolgt Substitution:

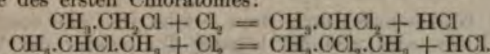


$$CH_3.CHO + Cl_2 = CH_3.COCl + HCl.$$

3. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} geht das Chlor vorzugsweise an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom. Zwar erhält man beim Chloriren von Propan C_3H_8 normales Chlorpropyl $CH_3.CH_2.CH_2Cl$, aber nebenbei entsteht auch

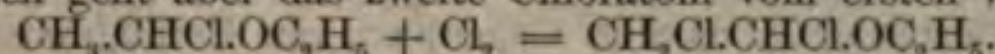
secundäres Chlorpropyl $CH_3.CHCl.CH_3$. Isobutan $(CH_3)_3CH$ giebt mit Chlor nur tertiäres Butylchlorid $(CH_3)_3.CCl$ (BUTLEROW).

4. Tritt ein zweites Chloratom in das Molekül eines Körpers ein, so lagert es sich häufig in die Nähe des ersten Chloratomes:



$$CH_3.CH_2Cl + Cl_2 = CH_3.CHCl_2 + HCl$$
$$CH_3.CHCl.CH_3 + Cl_2 = CH_3.CCl_2.CH_3 + HCl.$$

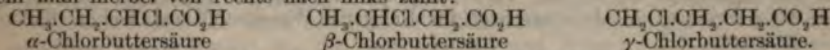
In anderen Fällen geht aber das zweite Chloratom vom ersten weiter weg:



$$CH_3.CHCl.OC_2H_5 + Cl_2 = CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5.$$

Verschieden von der Wirkungsweise des freien Chlors ist jene des Chlors bei Gegenwart von Jod, d. h. des Chlorjods. So geht Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$ beim Behandeln mit Chlor in Acetonchlorid $CH_3.CCl_2.CH_3$ über, bei der Einwirkung von Chlorjod ensteht aber Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$.

Die isomeren Chlorderivate werden durch die Buchstaben α, β etc. unterschieden, indem man hierbei von rechts nach links zählt:



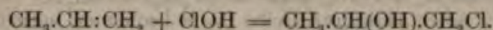
$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$	$CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$	$CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$
α-Chlorbuttersäure	β-Chlorbuttersäure	γ-Chlorbuttersäure.

13. **Unterchlorige Säure.** Die unterchlorige Säure lagert sich direct an ungesättigte Körper an (CARIUS, *A.* 126, 195):



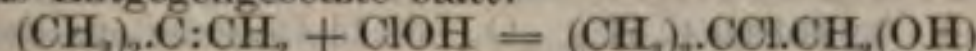
$$C_2H_4 + HClO = CH_2Cl.CH_2(OH).$$

Hierbei geht das Hydroxyl meist an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom (MARKOWNIKOW, *Ж.* 8, 23):



$$CH_3.CH:CH_2 + ClOH = CH_3.CH(OH).CH_2Cl.$$

Doch findet auch das Entgegengesetzte statt:



$$(CH_3)_2.C:CH_2 + ClOH = (CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$$

und HENRY (*B.* 9, 1033) glaubt daher den Satz aufstellen zu können: die Gruppe $-CH:CH_2$ verbindet sich mit HClO zu $-CHCl.CH_2(OH)$.

Zur Darstellung von unterchloriger Säure füllt man Flaschen von einem Liter Inhalt mit luftfreiem Chlorgase und setzt dann jeder Flasche im Dunkeln 15 g vorher auf 300° erhitzt gewesenes, und mit wenig Wasser angerührtes, gelbes Quecksilberoxyd hinzu. Die Flaschen werden mit gläsernen Stöpseln verschlossen und geschüttelt, nach $^1/_4$ Stunde ist die Reaktion beendet, und man benutzt direct die 2—3 % HClO haltende Lösung (CARIUS).

Eine Anlagerung von HClO an ungesättigte Säuren ist auch derart ausgeführt worden, dass man die Säuren in überschüssiger Soda löste und dann Chlor einleitete.

Bleichkalk wirkt (in wässeriger Lösung) chlorirend, namentlich auf Säuren. Benzoësäure geht beim Kochen mit Chlorkalklösung in gechlorte Benzoësäuren über.

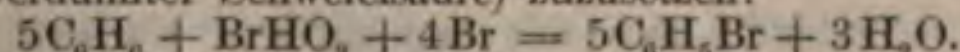
Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung wird Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ gebildet.

14. **Chromylchlorid,** $CrO_2.Cl_2$. Chromylchlorid wirkt auf organische Substanzen sehr heftig ein; häufig unter Verkohlung und sogar Entzündung. Zweckmäfsig wird das Chromylchlorid mit Eisessig verdünnt. Es wirkt dann gleichzeitig oxydirend und chlorirend ein (CARSTANJEN, *B.* 2, 632). Benzol C_6H_6 geht damit in Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ über, aus Naphtalin entsteht Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$, aber Toluol C_7H_8 wird nur zu Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ oxydirt (C.) — Nach ETARD (*J.* 1877, 326) wird Toluol von Chromylchlorid in Bittermandelöl C_7H_6O und Benzylchlorid C_7H_7Cl übergeführt; Nitrotoluol in Nitrotoluchinon $C_7H_5(NO_2)O_2$. — Er erklärt die Wirkung des Chromylchlorids durch das Schema: $4CrO_2Cl_2 = 2CrCl_3 + 2CrO_3 + O_2 + Cl_2$. — Dabei wirkt aufser dem Sauerstoff auch noch das Chromsäureanhydrid oxydirend (*Bl.* 28, 276).

15. **Brom.** Das Brom verhält sich organischen Substanzen gegenüber genau wie Chlor, nur wirkt es schwächer ein, und deshalb ist, zur erfolgreichen Bromirung, bei höherer Temperatur und höherem Druck zu arbeiten. Die zu bromirenden Substanzen werden mit dem Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Um den hierbei entstehenden Druck (durch das Auftreten von HBr bedingt) zu vermindern, setzt man dem Gemenge von Substanz und Brom etwas Wasser hinzu. Ein Zusatz von viel Wasser könnte indessen veranlassen, dass das Brom nebenbei auch oxydirend auf die Substanz einwirkt.

Um das Einschmelzen in Röhren zu umgehen, empfiehlt DAMOISEAU (*Bl.* 27, 114) das Gemenge von Brom und Substanz auf bis zu 250—400° erhitzte Thierkohle zu tröpfeln.

KRAFFT (*B.* 8, 1044) fand es für die Darstellung von gebromtem Benzol C_6H_5Br zweckmäfsig, dem Gemenge von Brom und Benzol Bromsäure (d. h. ein Gemenge von Kaliumbromat und verdünnter Schwefelsäure) zuzusetzen:



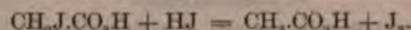
$$5C_6H_6 + BrHO_3 + 4Br = 5C_6H_5Br + 3H_2O.$$

Er räth, etwas mehr Bromat und etwas weniger freies Brom anzuwenden, als theoretisch erforderlich ist.

Das Verhalten der gebromten Derivate entspricht vollkommen jenem der correspondirenden Chlorderivate, nur haben die Bromderivate einen höheren Siedepunkt, sind also weniger flüchtig und leichter zersetzbar. Sie gehen leichter doppelte Zersetzungen ein wie die Chlorderivate.

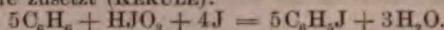
Die Vertretung des Wasserstoffs durch Brom erfolgt wie jene durch Chlor. In Körpern der aromatischen Reihe wird also bei höherer Temperatur der Wasserstoff in der Seitenkette, — bei niederer Temperatur oder bei Gegenwart von Jod im Kern vertreten. GUSTAVSON (*Ж.* 9, 213) beobachtete, dass in Gegenwart von Bromaluminium, das Brom allen Wasserstoff im Kern der Carbüre C_nH_{2n-6} ersetzt, und zwar schon bei 0°. Aus Benzol entsteht sofort Perbrombenzol C_6Br_6, aus Toluol Pentabromtoluol $C_6Br_5CH_3$, aus Mesitylen Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$.

16. **Jod.** Das Jod verbindet sich direct mit ungesättigten Substanzen; die Vereinigung erfolgt aber viel träger als bei Brom oder Chlor. Jod wirkt für gewöhnlich nicht substituirend auf organische Körper ein. Es erklärt sich dies aus der Thatsache, dass die Jodderivate beim Erhitzen mit Jodwasserstoff ihr Jod gegen Wasserstoff austauschen (KEKULÉ, *A.* 131, 221):



$$CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2.$$

Eine Jodirung ist also nur dann möglich, wenn der beim Jodiren freiwerdende Jodwasserstoff sofort gebunden wird. Es kann dies geschehen, wenn man dem Gemenge von Substanz und Jod Jodsäure zusetzt (KEKULÉ):

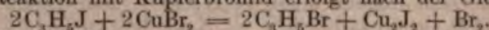


$$5C_6H_6 + HJO_3 + 4J = 5C_6H_5J + 3H_2O.$$

Speciell für Körper der aromatischen Reihe ist es bequemer, statt der Jodsäure Quecksilberoxyd anzuwenden (HLASIWETZ, WESELSKY, *A.* 154, 132). Die Reaktion gelingt leicht mit Phenolen und Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$, sie bleibt ganz aus bei Körpern der Fettreihe (WESELSKY, *A.* 174, 99). Zur Ausführung der Jodirung löst man die Substanz in Alkohol von 90% und setzt abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd zu. Die Reaktion erfolgt nicht nach einer einfachen Gleichung wie: $2C_6H_6O + 4J + HgO = 2C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O$. Beim Kochen von Alkohol mit Quecksilberoxyd und Jod entsteht Quecksilberjodat und Letzteres wirkt im Verein mit Jod auf die organischen Substanzen jodirend ein (LIPPMANN, *B.* 7, 1773).

Jodderivate können aus Chlorderivaten dargestellt werden durch Erhitzen derselben mit Jodkalium. Statt des Letzteren kann oft erfolgreicher Jodwasserstoffsäure angewandt werden, doch hat man dabei zu berücksichtigen, dass bei überschüssigem Jodwasserstoff und zu hoher Temperatur beim Erhitzen das eingetretene Jod weiter gegen Wasserstoff ausgewechselt wird (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). — Das Umgekehrte — Ueberführung einer Jodverbindung in eine Chlorverbindung — gelingt am häufigsten durch Erhitzen mit Sublimat $HgCl_2$ in wässeriger oder ätherischer Lösung (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576) oder in alkoholischer Lösung (OPPENHEIM, *A.* 140, 207).

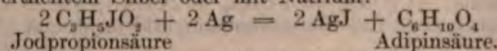
Die Umwandlung einer Jodverbindung in die entsprechende Bromverbindung gelingt durch Kochen der Jodverbindung mit Alkohol und dem in Alkohol löslichen Kupferbromid (OPPENHEIM, *B.* 3, 442). Quecksilberbromid wirkt nur bei Gegenwart von Aceton auf Jodverbindungen ein, weil es in Aceton löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Die Reaktion mit Kupferbromid erfolgt nach der Gleichung:



$$2C_3H_5J + 2CuBr_2 = 2C_3H_5Br + Cu_2J_2 + Br_2.$$

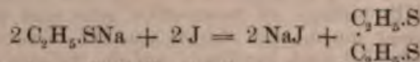
Es wird also Brom frei, welches secundäre Reaktionen bewirken kann.

Den Jodderivaten kann zuweilen das Jod direkt entzogen werden und zwar durch Erhitzen mit fein vertheiltem Silber oder mit Natrium:



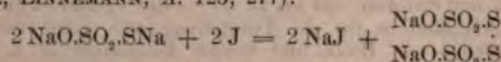
$$\underset{\text{Jodpropionsäure}}{2C_3H_5JO_2} + 2Ag = 2AgJ + \underset{\text{Adipinsäure.}}{C_6H_{10}O_4}$$

Das Jod wirkt unter Umständen oxydirend. Es eignet sich besonders um denjenigen Schwefelkörpern, welche den Rest HS enthalten, den Wasserstoff zu entziehen: aus Thiohydraten entstehen dann Bisulfide. Man wendet zu diesem Zweck die (Natrium-)Salze der Thiokörper an:



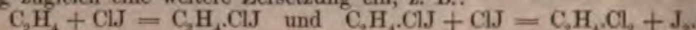
$$2C_2H_5.SNa + 2J = 2NaJ + \begin{array}{l}C_2H_5.S\\ C_2H_5.S\end{array}$$

Die Reaktion entspricht also vollständig der bekannten Einwirkung von Jod auf Natriumhyposulfit (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 277):



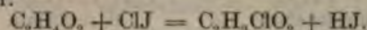
$$2NaO.SO_2.SNa + 2J = 2NaJ + \begin{array}{l}NaO.SO_2.S\\ NaO.SO_2.S\end{array}$$

17. **Chlorjod** ClJ. Verbindet sich mit ungesättigten Körpern direkt. Dabei tritt aber häufig zugleich eine weitere Zersetzung ein, z. B.:



$$C_2H_4 + ClJ = C_2H_4.ClJ \quad \text{und} \quad C_2H_4.ClJ + ClJ = C_2H_4.Cl_2 + J_2.$$

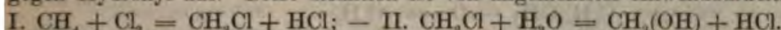
Es gelingt in diesem Falle nur dann eine Addition von Chlorjod zu bewirken, wenn man dasselbe in wässeriger Lösung anwendet. Das freie Chlorjod wirkt auf gesättigte Körper vorzugsweise chlorirend ein:



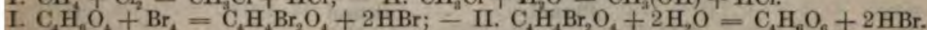
$$C_2H_4O_2 + ClJ = C_2H_3ClO_2 + HJ.$$

Indirekte Oxydation.

Um an einen Körper ein Atom Sauerstoff anzulagern, ersetzt man in demselben zunächst ein Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod und tauscht dann das Haloïd gegen Hydroxyl aus. Diese Reaktion ist von allgemeinster Anwendbarkeit.

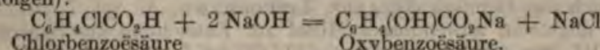


I. $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$; — II. $CH_3Cl + H_2O = CH_3(OH) + HCl$.



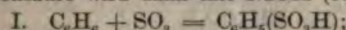
I. $C_4H_6O_4 + Br_4 = C_4H_4Br_2O_4 + 2HBr$; — II. $C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2HBr$.

Ist das Haloïd nur locker am Kohlenstoff gebunden, so kocht man den Körper mit Wasser und Silberoxyd. Dadurch wird sofort alles Haloïd als unlösliches Haloïdsilber ausgeschieden. Oder man kocht mit Kali- oder Natronlauge (wässeriger oder alkoholischer). In manchen Fällen genügt es, die Substanz mit viel Wasser zu kochen; Glykolsäure $C_2H_4O_3$ stellt man z. B. am bequemsten dar durch Kochen von Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$ mit viel Wasser. Ist der Körper sehr resistent, so erhitzt man ihn mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Sehr beständige Haloïdderivate — die meisten Substitutionsprodukte der aromatischen Reihe gehören hierher — zerlegt man durch Schmelzen mit Aetzkali oder besser mit Aetznatron (da beim Schmelzen mit Aetzkali oft molekulare Umlagerungen erfolgen):

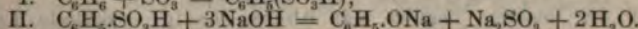


$$\underset{\text{Chlorbenzoësäure}}{C_6H_4ClCO_2H} + 2NaOH = \underset{\text{Oxybenzoësäure.}}{C_6H_4(OH)CO_2Na} + NaCl$$

Statt den Wasserstoff im Molekül der zu oxydirenden Substanz durch ein Haloïd zu ersetzen, kann man auch den Schwefelsäurerest SO_3H einführen. (Letzteres gelingt leicht durch Behandeln der Substanz mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure). Die entstehende Sulfonsäure wird dann mit NaOH (oder KOH) verschmolzen:



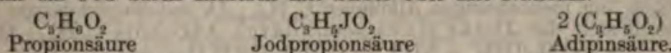
I. $C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5(SO_3H)$;



II. $C_6H_5.SO_3H + 3NaOH = C_6H_5.ONa + Na_2SO_3 + 2H_2O$.

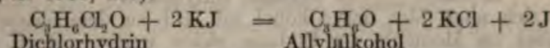
Diese Art der indirekten Anlagerung von Sauerstoff ist besonders bequem in der aromatischen Reihe ausführbar.

Indirekte Wasserstoffentziehung. Man ersetzt den Wasserstoff durch Jod und entzieht dann das Jod durch Erhitzen mit Silber oder mit Natrium.

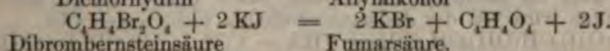


$$\underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} \qquad \underset{\text{Jodpropionsäure}}{C_3H_5JO_2} \qquad \underset{\text{Adipinsäure.}}{2(C_3H_5O_2)}$$

Sind zwei Atome Chlor oder Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, so können dieselben durch bloßes Erhitzen mit Jodkalium herausgenommen werden (SWARTS, *Z.* 1868, 257):



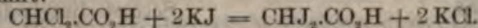
$$\underset{\text{Dichlorhydrin}}{C_3H_6Cl_2O} + 2KJ = \underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_6O} + 2KCl + 2J$$



$$\underset{\text{Dibrombernsteinsäure}}{C_4H_4Br_2O_4} + 2KJ = 2KBr + \underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + 2J.$$

Steht zu befürchten, dass das freiwerdende Jod eine secundäre Reaktion bewirkt, so setzt man dem Gemenge von Substanz und Jodkalium fein zertheiltes Kupfer hinzu (BERTHELOT, *A.* 100, 124).

Sind beide Haloïde an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, so werden sie durch KJ nicht eliminirt:

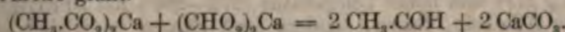


$$CHCl_2.CO_2H + 2KJ = CHJ_2.CO_2H + 2KCl.$$

II. Reduktionen.

Zu den Reduktionen rechnen wir: 1. Entziehung von Sauerstoff; — 2. Anlagerung von Wasserstoff; — 3. Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff.

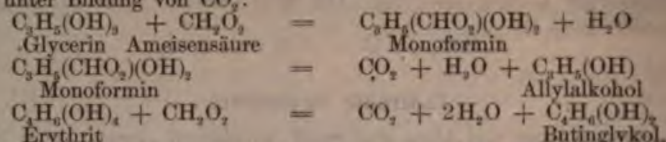
Entziehung von Sauerstoff. Gesättigte einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$ werden in Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-8}O$ übergeführt, wenn man ihre Calciumsalze mit Calciumformiat glüht.



$$(CH_3.CO_2)_2Ca + (CHO_2)_2Ca = 2CH_3.COH + 2CaCO_3.$$

Die mehratomigen (gesättigten) Alkohole verlieren beim Kochen mit Ameisensäure die Gruppe H_2O_2 (HENNINGER, *B.* 7, 264). Aus einem n-basischen Alkohol entsteht dadurch ein n—2basischer Alkohol. Die Reaktion ist nur möglich, wenn der Alkohol

sich zunächst mit der Ameisensäure verbindet. Der entstandene Ameisensäure-Aether zerfällt dann unter Bildung von CO_2:

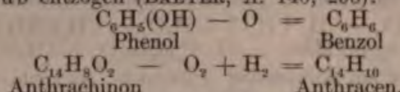


$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} = \underset{\text{Monoformin}}{C_3H_5(CHO_2)(OH)_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Monoformin}}{C_3H_5(CHO_2)(OH)_2} = CO_2 + H_2O + \underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_5(OH)}$$

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6(OH)_4} + CH_2O_2 = CO_2 + 2H_2O + \underset{\text{Butinglykol.}}{C_4H_6(OH)_2}$$

2. Den Phenolen und Chinonen in der aromatischen Reihe wird der Sauerstoff durch Glühen mit Zinkstaub entzogen (Baeyer, *A.* 140, 295):



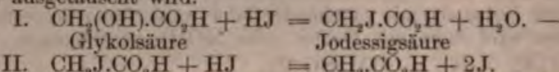
$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5(OH)} - O = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6}$$

$$\underset{\text{Anthrachinon}}{C_{14}H_8O_2} - O_2 + H_2 = \underset{\text{Anthracen.}}{C_{14}H_{10}}$$

Bei den Phenolen besteht die Reaktion in einer einfachen Sauerstoffentziehung. Die Chinone liefern mit Zinkstaub den zugehörigen Kohlenwasserstoff, indem sie den erforderlichen Wasserstoff einem anderen Moleküle des Chinons entnehmen.

Die Reduktion mit Zinkstaub wird so ausgeführt, dass man die möglichst reine (Liebermann, Chojnacki, *A.* 162, 327) Substanz mit 30—50 Thln. Zinkstaub mischt, das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt und noch Zinkstaub (einige Zoll weit) darauf giebt. Man erzeugt durch Aufklopfen der Röhre eine nicht zu enge Rinne, erhitzt erst den reinen Zinkstaub zum schwachen Rothglühen und dann nach und nach das Gemisch (Graebe, Liebermann, *A. Spl.* 7, 297).

3. Ein ganz allgemein anwendbares Mittel zur Entziehung des Sauerstoffes aus der Hydroxylgruppe OH (nur nicht im Carboxyl CO.OH) ist Jodwasserstoff. Die Reaktion beruht darauf, dass die Hydroxylgruppe zunächst gegen Jod und das Jod dann weiter gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

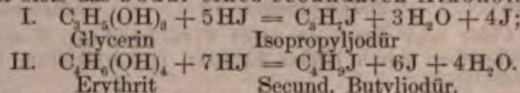


$$\text{I.}\quad \underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2(OH).CO_2H} + HJ = \underset{\text{Jodessigsäure}}{CH_2J.CO_2H} + H_2O. -$$

$$\text{II.}\quad CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + 2J.$$

Zur Ausführung der Reaktion benutzt man überschüssige gesättigte Jodwasserstoffsäure. Je stärker diese Säure ist, um so leichter erfolgt die Reduktion. Die Wirkung des Reagenzes wird gesteigert, wenn man der Säure noch (rothen) Phosphor zusetzt. Das frei werdende Jod geht dann wieder in HJ über, und man kann daher mit einer und derselben Menge Säure viel mehr Substanz reduciren.

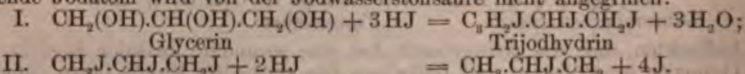
Beim Kochen von mehratomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O_x$ mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure entsteht stets das Jodür eines secundären Alkohols $C_nH_{2n+2}O$.



$$\text{I.}\quad \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + 5HJ = \underset{\text{Isopropyljodür}}{C_3H_7J} + 3H_2O + 4J;$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6(OH)_4} + 7HJ = \underset{\text{Secund. Butyljodür.}}{C_4H_9J} + 6J + 4H_2O.$$

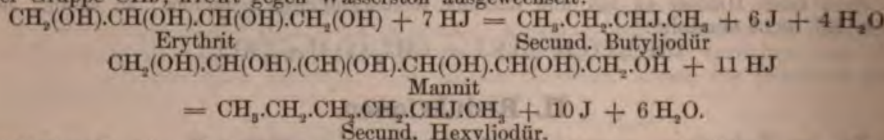
Zunächst verbindet sich auch hier der Alkohol mit HJ zu dem entsprechenden Jodür, das Letztere wird aber im Momente der Bildung gleich weiter zerlegt, und nur das am CH haftende Jodatom wird von der Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen:



$$\text{I.}\quad \underset{\text{Glycerin}}{CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)} + 3HJ = \underset{\text{Trijodhydrin}}{C_3H_5J.CHJ.CH_2J} + 3H_2O;$$

$$\text{II.}\quad CH_2J.CHJ.CH_2J + 2HJ = CH_3.CHJ.CH_3 + 4J.$$

Bei vier- bis sechsatomigen Alkoholen wird nur ein, und zwar das vorletzte Jodatom der Gruppe CHJ, nicht gegen Wasserstoff ausgewechselt:



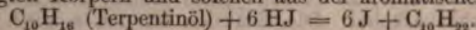
$$\underset{\text{Erythrit}}{CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)} + 7HJ = \underset{\text{Secund. Butyljodür}}{CH_3.CH_2.CHJ.CH_3} + 6J + 4H_2O$$

$$\underset{\text{Mannit}}{CH_2(OH).CH(OH).(CH)(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH + 11HJ}$$

$$= \underset{\text{Secund. Hexyljodür.}}{CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3} + 10J + 6H_2O.$$

Statt der wässerigen Jodwasserstoffsäure ist es zuweilen bequemer ein Gemenge von Jodphosphor PJ_3 und Wasser anzuwenden.

Unter Anwendung eines großen Ueberschusses (80—100 Thle. auf 1 Thl. Substanz) an höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,026 bei 14°; 10 Ccm. dieser Säuren halten 13,6 g HJ) und hoher Temperatur (275—280°) hat Berthelot (*Bl.* 10, 436) nicht nur gesättigte Alkohole, Basen, sondern auch Säuren schliefslich in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} übergeführt (*Bl.* 9, 8, 91, 104, 178, 265, 455; 11, 3, 98). Das Gleiche gelang mit ungesättigten Körpern und solchen aus der aromatischen Reihe:



$$C_{10}H_{16}\ (\text{Terpentinöl}) + 6HJ = 6J + C_{10}H_{22}.$$

Die Jodwasserstoffsäure wird dadurch zu einem allgemeinen Mittel, um von einem Körper mit einer beliebigen Anzahl von Kohlenstoffatomen zum Grenzkohlenwasserstoff C_nH_{2n+2}, mit gleichviel Kohlenstoffatomen, überzugehen.

Weitere Anwendungen der Jodwasserstoffsäure. 1. Zur Reduktion von Nitroverbindungen. Die Jodwasserstoffsäure führt sämmtliche Nitrogruppen in Amidogruppen über.

2. Die Darstellung von Alkoholjodüren gelingt sehr leicht dadurch, dass man die Alkohole bei 0° mit Jodwasserstoffgas sättigt und dann erhitzt.

3. Chlor- und Bromderivate setzen sich mit HJ um in Jodderivate und HCl, resp. HBr.

4. Zusammengesetzte Aether werden durch HJ leicht gespalten unter Bildung von Alkoholjodür (BERTHELOT, *Bl.* 7, 58). $C_2H_3O_2.C_2H_5$ (Essigäther) + HJ = $C_2H_4O_2$ (Essigsäure) + C_2H_5J (Jodäthyl). Sogar die einfachen und gemischten Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$, welche sich sehr indifferent verhalten, werden beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in niederer Temperatur gespalten (SILVA, *J.* 1875, 250):

$$(C_2H_5)_2O + HJ = C_2H_5.OH + C_2H_5J$$
$$C_3H_7.O.CH_3 + HJ = CH_3J + C_3H_7.OH.$$

(Bei einem gemischten Aether verbindet sich das Jod mit dem kohlenstoffärmsten Alkoholradikal.)

Indirekte Reduktion. Eine andere Methode zur Entfernung des Sauerstoffes aus der Hydroxylgruppe besteht darin, dass man die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und dann das Chlor gegen Wasserstoff austauscht (vermittelst Natriumamalgam). (Die Ersetzung des Hydroxyls durch Chlor kann bei Alkoholen durch HCl, sonst allgemein durch PCl_5 bewirkt werden).

$C_3H_5(OH)_3 + HCl$	=	$C_3H_5(OH)_2Cl + H_2O$
Glycerin		Chlorhydrin
$C_3H_5(OH)_2Cl + 2\,H$	=	$C_3H_6(OH)_2 + HCl$
Chlorhydrin		Propylenglykol.

Natrium. Das Natrium wird benutzt, um organischen Verbindungen Haloïde oder Sauerstoff zu entziehen, oder die Haloïde gegen Wasserstoff auszuwechseln, oder den Substanzen direkt Wasserstoff zuzuführen.

Das metallische Natrium wendet man hauptsächlich nur an:

1. um Haloïdverbindungen das Haloïd zu entziehen: $2\,C_6H_5Br + 2\,Na = (C_6H_5)_2 + 2\,NaBr$;

2. zum Nachweise der Hydroxylgruppe. Alle Körper, welche die Gruppe HO enthalten, entwickeln auf Zusatz von Natrium Wasserstoff. In Säuren, welche aufser dem Carboxyl CO.OH, noch ein Hydroxyl enthalten, wird selbst durch Alkalien meist nur der Wasserstoff des Carboxyls gegen Metall ausgewechselt. Ein solches Salz (z. B. Natriumlactat $CH_3.CH(OH).CO_2.Na$) entwickelt aber mit Natrium Wasserstoff (unter Bildung von $CH_3.CH(ONa).CO_2Na$). Organische Körper, welche den Schwefelwasserstoffrest HS enthalten, entwickeln mit Natrium ebenfalls Wasserstoff.

3. Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von metallischem Natrium auf die zusammengesetzten Aether der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Es wird dadurch ein Säureradikal in das Molekül des zusammengesetzten Aethers eingeschoben:

$$\underset{\text{Essigäther}}{CH_3.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.OC_2H_5} = \underset{\text{Acetylessigäther}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_5.OH}$$

Aus dem freiwerdenden Alkohol entsteht Natriumalkoholat C_2H_5ONa, und ein zweites Atom Natrium geht in das Molekül des Acetylessigäthers ein und bildet $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$. Dadurch, dass sich der Wasserstoff der Gruppe — $CO.CH_2.CO$ — zwischen zwei negativen Radikalen CO befindet, wird er, ganz wie bei den Säuren, durch Metalle vertretbar. Aus dem gleichen Grunde treibt Natrium aus Malonsäure-Ester $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$ Wasserstoff aus und erzeugt $C_2H_5O.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$.

In allen übrigen Fällen ist es gerathener Natriumamalgam (100 Thle. Quecksilber, 4—5 Thle. Natrium) anzuwenden. Zu seiner Bereitung erwärmt man in einem eisernen Tiegel Quecksilber und trägt das Natrium in kleinen Stücken ein. Nach jedem Zusatz von Natrium wird gut umgerührt und die Masse aus dem Tiegel genommen, so lange sie noch warm ist.

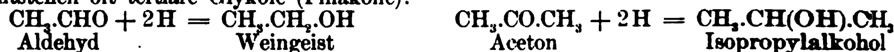
Das Natriumamalgam entzieht den Nitroverbindungen der aromatischen Reihe direkt Sauerstoff und bildet Azoxy- und Azoderivate.

$2\,C_6H_5(NO_2)$	$(C_6H_5)_2N_2O$	$(C_6H_5)_2N_2$
Nitrobenzol	Azoxybenzol	Azobenzol.

Ganz besonders häufig wird Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser (oder von wässerigem Alkohol) angewendet, um mit Wasserstoff in statu nascendi zu operiren. Der aus Natriumamalgam und Wasser entwickelte Wasserstoff bewirkt:

1. Direkte Anlagerung von Wasserstoff an Aldehyde RCOH, Ketone RCO.R und ungesättigte Säuren.

Die Aldehyde gehen in primäre, die Ketone in secundäre Alkohole über: danebe entstehen oft tertiäre Glykole (Pinakone):



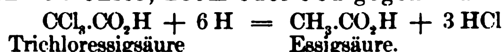
$CH_3.CHO + 2H = CH_3.CH_2.OH$ (Aldehyd, Weingeist) $\qquad CH_3.CO.CH_3 + 2H = CH_3.CH(OH).CH_3$ (Aceton, Isopropylalkohol)



$2\,CH_3.CO.CH_3 + 2H = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ (CH_3)_2.\dot{C}(OH)\end{matrix}$ (Aceton, Pinakon) $\qquad C_4H_4O_4 + 2H = C_4H_6O_4$ (Fumarsäure, Bernsteinsäure).

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ nehmen zwar Brom leicht auf, nicht immer abe Wasserstoff. Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$ und β-Crotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ verbinden sich z. B. nicht mit Wasserstoff, wohl aber die isomere Methakrylsäur $\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.CO_2H$. Auch die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ nehmen beim Behandeln mit Natrium amalgam blofs zwei statt vier Atome Wasserstoff auf.

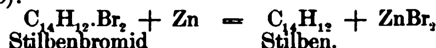
2. Austausch von Chlor, Brom oder Jod gegen Wasserstoff.



$CCl_3.CO_2H + 6H = CH_3.CO_2H + 3HCl$ (Trichloressigsäure, Essigsäure).

Die Haloïde in einem Substitutionsprodukte lassen sich zwar zuweilen auch durch Be handeln mit Zink und Salzsäure oder durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff gege Wasserstoff auswechseln, die Reaktion erfolgt aber selten so glatt und bequem wie mi Natriumamalgam. Dasselbe gilt von der Einwirkung des Jodwasserstoffes in hoher Tem peratur (S. 69).

Zink. Die Wirkungsweise des Zinkes ist vielfach eine dem Natrium analoge. E entzieht den Haloïd-Additionsprodukten direkt das Haloïd (ZININ, *Z.* 1871, 284; vgl SABANEJEW, *B.* 9, 180):



$C_{14}H_{12}.Br_2 + Zn = C_{14}H_{12} + ZnBr_2$ (Stilbenbromid, Stilben).

Die Abtrennung des Haloïds scheint nur dann leicht zu erfolgen, wenn die Haloïde be nachbart gelagert sind (SABANEJEW). Gewöhnliches Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ giebt an Zink leicht sein Brom ab, während normales Propylenbromid von Zink nich angegriffen wird. (Die Einwirkung des Zink auf die Additionsprodukte wird sehr erleich tert, wenn man in alkoholischer Lösung operirt.)

Ein Gemenge von Zink (Zinkstaub) und Natronlauge wirkt zuweilen Sauerstoff ent ziehend oder Wasserstoff anlagernd, wie Natriumamalgam.

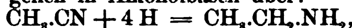
Ein Gemenge von Zink und Salz- oder Schwefelsäure bewirkt Wasserstoffadditione und vermag auch zuweilen in Substitutionsprodukten die Haloïde gegen Wasserstoff aus zutauschen.

In allen angeführten Fällen ist das Zink um so wirksamer, je feiner vertheilt es ist Zinkfeile reagiren daher viel schneller als granulirtes Zink, und Zinkstaub wieder lebhafte als Zinkfeile.

Der Zinkstaub (Gemenge von Zink mit 10—20% Zinkoxyd) wirkt auf Phenol und Chinone bei Rothgluth sauerstoffentziehend (S. 68). Er kann in Verbindung mi Kalilauge oder Säuren vortheilhaft zu Reduktionen benutzt werden; so namentlich mi Essigsäure. Gewisse Reduktionen gelingen nur in saurer Lösung. Wirkt das Gemeng von Zinn oder Zink und Salzsäure zu heftig ein, oder kann die Mineralsäure secundär Reaktionen veranlassen, so empfiehlt es sich, Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure z benutzen (Darstellung der Hydrazine $R_2.N.NH_2$ aus Nitrosoderivaten).

Zinkstaub führt die Chloride der Sulfonsäuren (in alkoholischer Lösung) in sulfin saures Salz über. $2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$.

Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure). Obgleich das Gemenge von Zin und Salzsäure so gut Wasserstoff entwickelt, wie Natriumamalgam in Gegenwart vo Wasser, ist die Wirkungsweise beider Reagenzien doch häufig eine verschiedene. I Substitutionsprodukten (gechlorten Säuren etc.) kann das Haloïd meist viel leichter durc Natriumamalgam gegen Wasserstoff ausgewechselt werden, als durch Zink und Salzsäure Umgekehrt nehmen Säurenitrile R.CN bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure vie Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über:

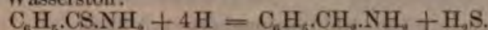


$CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$,

eine Reaktion, die mit Natriumamalgam nicht gelingt. Die Verschiedenheit des Verhal tens erklärt sich daraus, dass einmal (mit Natrium) die Reaktion in alkalischer, da andere Mal (Zink und Salzsäure) in saurer Lösung vor sich geht. Da nun aus de Säurenitril ein basischer Körper entsteht, so erfolgt die Wasserstoffaddition eben leich in saurer Lösung, weil die entstehende Base sich mit der Säure verbinden kann, abe

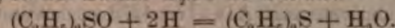
nicht mit dem Natron. Wo es sich aber um Herausnahme eines Haloïds handelt, ist das Metall Natrium wirksamer als das saure Gemisch von Zink und Salzsäure.

Das Gemenge von Zink und Schwefelsäure: 1) ersetzt in Thioamiden — $CS.NH_2$ — den Schwefel durch Wasserstoff:



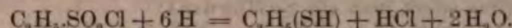
$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S.$$

2) reducirt die Oxyde der Sulfide R_2SO zu Sulfiden



$$(C_2H_5)_2SO + 2H = (C_2H_5)_2S + H_2O.$$

3) reducirt Sulfinsäuren $R.SO_2H$ und die Chloride der Sulfonsäuren $R.SO_2Cl$ zu Sulfhydraten:



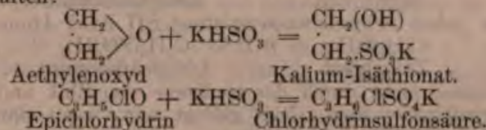
$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5(SH) + HCl + 2H_2O.$$

α-Dibrompropionsäure $CH_3.CBr_2.CO_2H$ wird von Zink und Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt, aus β-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ entsteht aber Akrylsäure $CH_2:CH.CO_2H$. Daraus scheint zu folgen, dass das Gemisch von Zink und Schwefelsäure nur dann substituirend einwirkt, wenn die beiden Haloïde mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind (TOLLENS, *A.* 171, 325). Hiermit stimmt das Verhalten der Bichlor- und Bibromderivate gegen Jodkalium überein (S. 67).

Schweflige Säure. Wirkt nur auf wenige Körper reducirend ein: Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ geht in Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$ über, — Chinon $C_6H_4O_2$ in Hydrochinon $C_6H_6O_2$.

Ein werthvolles Reagenz auf Aldehyde sind die Alkalibisulfite $KHSO_3$ etc. Die Aldehyde scheiden beim Schütteln mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Alkalibisulfiten krystallinische schwer lösliche Additionsprodukte ab (BERTAGNINI, *A.* 85, 179 u. 268). Man benutzt daher die Alkalibisulfite zum Nachweise, Abscheidung und Reindarstellung der Aldehyde. Erwärmt man die Doppelverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure, so werden die Aldehyde in Freiheit gesetzt. Die gleiche Zerlegung kann durch Soda bewirkt werden; das Alkalicarbonat wirkt aber leicht verändernd auf den Aldehyd ein.

Alkalibisulfite lagern sich direkt an Körper an, die an zwei Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoff enthalten:



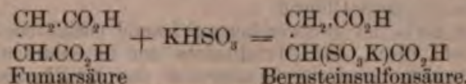
$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O + KHSO_3 = \begin{matrix} CH_2(OH) \\ CH_2.SO_3K \end{matrix}$$

Aethylenoxyd — Kalium-Isäthionat.

$$C_3H_5ClO + KHSO_3 = C_3H_6ClSO_4K$$

Epichlorhydrin — Chlorhydrinsulfonsäure.

Ebenso lagern sich Alkalibisulfite leicht an ungesättigte Säuren an, damit Sulfonsäuren bildend:



$$\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CH.CO_2H \end{matrix} + KHSO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CH(SO_3K)CO_2H \end{matrix}$$

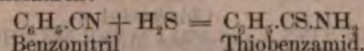
Fumarsäure — Bernsteinsulfonsäure.

Wie Aldehyde so verbinden sich einige Ketone (LIMPRICHT, *A.* 93, 238), wie es scheint nur solche, welche eine Methylgruppe enthalten — $CO.CH_3$ mit Alkalibisulfiten zu schwer löslichen Additionsprodukten. Letztere werden, wie die analogen Aldehydderivate, durch Alkalien oder Mineralsäuren in ihre Bestandtheile zerlegt. — Ammoniumsulfit wirkt auf einige Nitrokörper reducirend ein. Es erzeugt aus Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$ zwei isomere Säuren $C_{10}H_7(NH_2)SO_3$.

Schwefelwasserstoff. Dient ganz allgemein zur Reduktion von Nitrokörpern. Er wirkt aber auf Letztere nur bei Gegenwart eines Alkalis (meistens NH_3) ein. Enthält ein Körper mehrere Nitrogruppen, so wird durch den Schwefelwasserstoff erst eine, dann eine zweite Nitrogruppe in NH_2 übergeführt.

2. Schwefelwasserstoff wirkt auf einige andere Körper reducirend ein. Alloxan wird von H_2S zu Alloxantin reducirt, Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ wird von Alkalisulfiden in Indigweiß $C_{16}H_{12}N_2O_2$ übergeführt.

3. Schwefelwasserstoff addirt sich direkt an die Nitrile der aromatischen Säuren und erzeugt Amide der Thiosäuren:

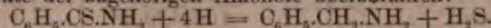


$$C_6H_5.CN + H_2S = C_6H_5.CS.NH_2$$

Benzonitril — Thiobenzamid.

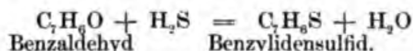
Zur Darstellung solcher Thioamide löst man das Nitril in Alkohol, giebt etwas (alkoholisches) Ammoniak hinzu und leitet H_2S hindurch.

Beim Behandeln der Thioamide mit Zink und Schwefelsäure wird der Schwefel gegen Wasserstoff ausgetauscht: es entstehen Alkoholbasen. Durch diese Reaktion gelingt es also Säuren in Derivate der zugehörigen Alkohole überzuführen:



$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S.$$

4. Die **Aldehyde** tauschen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ihren Sauerstoff gegen Schwefel aus:



$$C_7H_6O + H_2S = C_7H_6S + H_2O$$

Benzaldehyd — Benzylidensulfid.

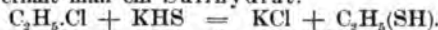
Einige Aldehyde liefern daneben Additionsprodukte mit H_2S.

Sulfide. Um in einen organischen Körper (zweiwerthigen) Schwefel einzuführen, behandelt man seine Haloïdderivate mit Alkalisulfiden. Wendet man Schwefelkalium an, so entsteht ein Sulfid:



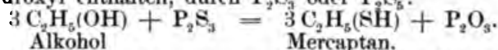
$$2\,C_2H_5Cl + K_2S = 2\,KCl + (C_2H_5)_2S$$

mit Kaliumsulfhydrat erhält man ein Sulfhydrat:



$$C_2H_5.Cl + KHS = KCl + C_2H_5(SH).$$

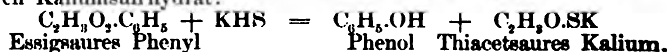
Der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel erfolgt bei den Aldehyden durch H_2S, bei Körpern, welche Hydroxyl enthalten, durch P_2S_3 oder P_2S_5:



$$3\,C_2H_5(OH) + P_2S_3 = 3\,C_2H_5(SH) + P_2O_3.$$

Alkohol — Mercaptan.

Um aus Säuren Thiosäuren zu erzeugen, d. h. die Carboxylgruppe COOH in CO.SH umzuwandeln, bindet man die Säuren an Phenol $C_6H_5.OH$ und zerlegt den Phenolester durch Kaliumsulfhydrat:



$$C_2H_3O_2.C_6H_5 + KHS = C_6H_5.OH + C_2H_3O.SK$$

Essigsaures Phenyl — Phenol — Thiacetsaures Kalium.

Die Sulfide besitzen sämmtlich einen unangenehmen Geruch. Alle Sulfide und Sulfhydrate werden durch Salpetersäure oxydirt. Die Sulfide R_2S gehen hierbei in indifferente Oxyde und endlich in Sulfone über:

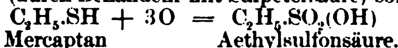


$$(C_2H_5)_2S \qquad (C_2H_5)_2SO \qquad (C_2H_5)_2SO_2$$

Aethylsulfid — Aethylsulfoxyd — Diäthylsulfon.

Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden Oxyde wieder in Sulfide übergeführt.

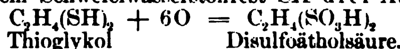
Die Sulfhydrate gehen (durch Behandeln mit Salpetersäure) sofort in Sulfonsäuren über:



$$C_2H_5.SH + 3O = C_2H_5.SO_2(OH)$$

Mercaptan — Aethylsulfonsäure.

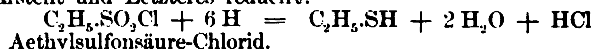
Dabei lagern sich an jedem Schwefelwasserstoffrest SH drei Atome Sauerstoff an:



$$C_2H_4(SH)_2 + 6O = C_2H_4(SO_3H)_2$$

Thioglykol — Disulfoätholsäure.

Die Sulfonsäuren können nicht durch das Gemenge von Zink und Schwefelsäure wieder in Sulfhydrate übergeführt werden. Dies gelingt nur, wenn man aus der Sulfonsäure das Chlorid darstellt und Letzteres reducirt:



$$C_2H_5.SO_2Cl + 6\,H = C_2H_5.SH + 2\,H_2O + HCl$$

Aethylsulfonsäure-Chlorid.

In den Sulfiden RSR_1 ist zweiwerthiger Schwefel enthalten, und deshalb verbinden sich dieselben direkt mit Brom, Jod, Metallsalzen und zuweilen mit Alkoholjodüren.

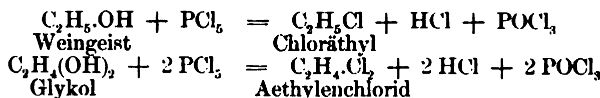
In den Sulfhydraten wird der Wasserstoff des HS-Restes leicht durch Metalle vertreten. Lässt man auf die Natriumverbindung eines Sulfhydrates Jod einwirken, so erhält man Bisulfide:



$$2\,C_2H_5.SNa + 2\,J = (C_2H_5)_2S_2 + 2\,NaJ$$
$$2\,CH_3.CO.SNa + 2\,J = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3 + 2\,NaJ.$$

III. Phosphorchloride.

Phosphorpentachlorid PCl_5 wird ganz allgemein benutzt, um die Hydroxylgruppe gegen Chlor auszutauschen:

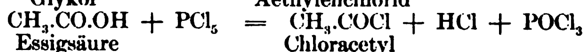


$$C_2H_5.OH + PCl_5 = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3$$

Weingeist — Chloräthyl

$$C_2H_4(OH)_2 + 2\,PCl_5 = C_2H_4.Cl_2 + 2\,HCl + 2\,POCl_3$$

Glykol — Aethylenchlorid



$$CH_3.CO.OH + PCl_5 = CH_3.COCl + HCl + POCl_3$$

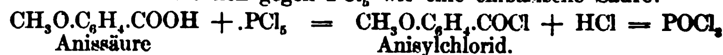
Essigsäure — Chloracetyl



$$CH_2(OH).CO_2H + 2\,PCl_5 = CH_2Cl.COCl + 2\,HCl + 2\,POCl_3$$

Glykolsäure — Chloracetylchlorid.

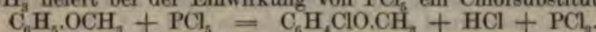
Ist der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale vertreten, so wirkt PCl_5 gar nicht oder nur sehr schwer ein. Auf Aether $C_2H_5.O.C_2H_5$ ist PCl_5 in der Kälte ohne Wirkung. Anissäure verhält sich gegen PCl_5 wie eine einbasische Säure:



$$CH_3O.C_6H_4.COOH + .PCl_5 = CH_3O.C_6H_4.COCl + HCl = POCl_3$$

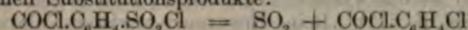
Anissäure — Anisylchlorid.

Anisol $C_6H_5.O.CH_3$ liefert bei der Einwirkung von PCl_5 ein Chlorsubstitutionsprodukt:



$$C_6H_5.OCH_3 + PCl_5 = C_6H_4ClO.CH_3 + HCl + PCl_3.$$

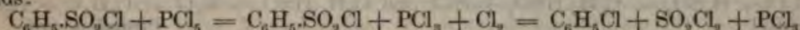
Die Chloride der aromatischen Sulfonsäuren verlieren beim Behandeln mit überschüssigem PCl_5 in der Hitze leicht SO_2; das Chlor der Gruppe SO_2Cl gelangt dadurch an Kohlenstoff, und es entstehen Substitutionsprodukte:



$$COCl.C_6H_4.SO_2Cl = SO_2 + COCl.C_6H_4Cl$$

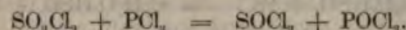
Benzoësulfonsäure-Chlorid Chlorbenzoylchlorid.

MICHAELIS (*B.* 5, 929) erklärt diese Reaktion durch ein Zerfallen des Phosphorpentachlorids:



$$C_6H_5.SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + PCl_3 + Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2Cl_2 + PCl_3$$

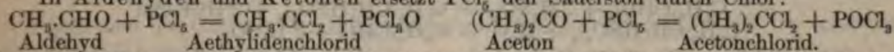
Benzolsulfonchlorid



$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Als Nebenprodukt wird Thionylchlorid $SOCl_2$ (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 876) und nicht Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 gebildet.

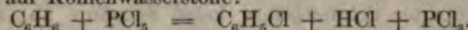
In Aldehyden und Ketonen ersetzt PCl_5 den Sauerstoff durch Chlor:



$$CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CCl_2 + PCl_3O \qquad (CH_3)_2CO + PCl_5 = (CH_3)_2CCl_2 + POCl_3$$

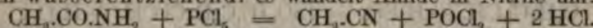
Aldehyd Aethylidenchlorid Aceton Acetonchlorid.

In höherer Temperatur zerfällt das Pentachlorid leicht in Trichlorid und Chlor und wirkt dann chlorirend, z. B. auf Kohlenwasserstoffe:



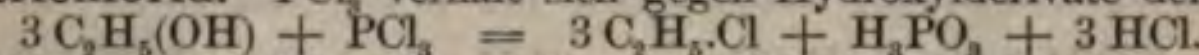
$$C_6H_6 + PCl_5 = C_6H_5Cl + HCl + PCl_3.$$

PCl_5 wirkt auch wasserentziehend: es wandelt Amide in Nitrile um:



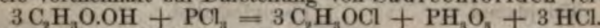
$$CH_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CH_3.CN + POCl_3 + 2\,HCl.$$

Phosphortrichlorid. PCl_3 verhält sich gegen Hydroxylderivate dem PCl_5 ähnlich:



$$3\,C_2H_5(OH) + PCl_3 = 3\,C_2H_5.Cl + H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

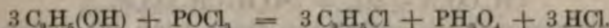
Er kann besonders vortheilhaft zur Darstellung von Säurechloriden verwendet werden:



$$3\,C_2H_3O.OH + PCl_3 = 3\,C_2H_3OCl + PH_3O_3 + 3\,HCl.$$

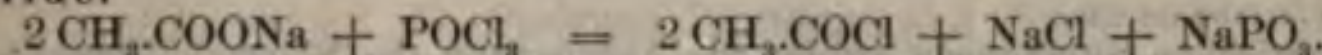
Ein Mol. PCl_3 liefert also drei Mol. Säurechlorid, während ein Mol. PCl_5 nur ein Mol. Säurechlorid erzeugt.

Phosphoroxychlorid $POCl_3$ erzeugt mit Alkoholen Chloride, ist aber ohne Wirkung auf Säuren:



$$3\,C_2H_5(OH) + POCl_3 = 3\,C_2H_5Cl + PH_3O_4 + 3\,HCl.$$

Dagegen wirkt Phosphoroxychlorid auf die (Natrium-)Salze der Säuren ein und erzeugt Säurechloride:



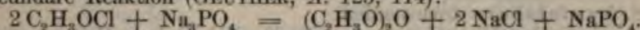
$$2\,CH_3.COONa + POCl_3 = 2\,CH_3.COCl + NaCl + NaPO_3.$$

In dieser Reaktion entsteht kein orthophosphorsaures Salz, etwa nach der Gleichung:



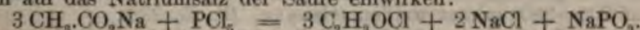
$$3\,C_2H_3O_2Na + POCl_3 = 3\,C_2H_3O.Cl + Na_3PO_4,$$

weil bekanntlich das Trinatriumsalz sehr unbeständig ist. Im vorliegenden Falle erfolgt sofort eine secundäre Reaktion (GEUTHER, *A.* 123, 114):



$$2\,C_2H_3OCl + Na_3PO_4 = (C_2H_3O)_2O + 2\,NaCl + NaPO_3.$$

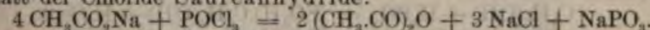
Es ist dies eine vortheilhafte Darstellungsweise von Säurechloriden, namentlich in Verbindung mit der Einwirkung von PCl_5. Man lässt nämlich das PCl_5 nicht auf die freie Säure, sondern auf das Natriumsalz der Säure einwirken:



$$3\,CH_3.CO_2Na + PCl_5 = 3\,C_2H_3OCl + 2\,NaCl + NaPO_3.$$

Man erhält also von einem Molekül PCl_5 drei Moleküle Säurechlorid.

Wendet man auf ein Molekül $POCl_3$ (oder PCl_5) die doppelte Menge Salz an, so erhält man statt der Chloride Säureanhydride:



$$4\,CH_3CO_2Na + POCl_3 = 2\,(CH_3.CO)_2O + 3\,NaCl + NaPO_3.$$

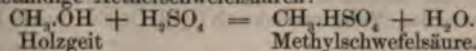
Es entstehen natürlich zuerst Säurechloride; diese wirken aber im Momente des Freiwerdens auf die Salze ein und erzeugen Anhydride. Säureanhydride werden sehr häufig vermittelst $POCl_3$ dargestellt.

$POCl_3$ wirkt auch unter Umständen wasserentziehend.

Fluorbor wandelt Campher $C_{10}H_{16}O$ in Cymol $C_{10}H_{14}$ um und verbindet sich direkt mit Aldehyden und Ketonen (LANDOLPH, *B.* 12, 1578).

IV. Schwefelsäure.

Die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure wirkt — im Ueberschuss in der Hitze angewandt — auf die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wasserentziehend ein: es entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Mit wenig Schwefelsäure behandelt, liefern die primären Alkohole unbeständige Aetherschwefelsäuren:

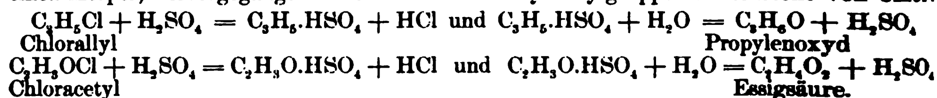


$$CH_3.OH + H_2SO_4 = CH_3.HSO_4 + H_2O.$$

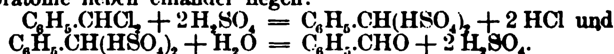
Holzgeit Methylschwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Terpene $C_{10}H_{16}$...) polymerisirend ein: C_4H_8 geht in C_8H_{16}, $C_{12}H_{24}$ über etc. Oft ist es genügend die Körper mit der Säure zu schütteln, um sie in polymere Verbindungen überzuführen.

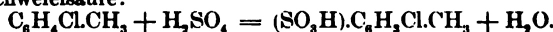
Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Chloriden gegen concentrirte Schwefelsäure (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 371). Beim Erwärmen gewisser Chloride mit concentrirter H_2SO_4 entweicht Salzsäure; destillirt man den Rückstand mit Wasser, so erhält man einen Körper, hervorgegangen durch Eintritt der Hydroxylgruppe an die Stelle von Chlor:


$C_3H_5Cl + H_2SO_4 = C_3H_5.HSO_4 + HCl$ und $C_3H_5.HSO_4 + H_2O = C_3H_6O + H_2SO_4$
Chlorallyl — Propylenoxyd
$C_2H_3OCl + H_2SO_4 = C_2H_3O.HSO_4 + HCl$ und $C_2H_3O.HSO_4 + H_2O = C_2H_4O_2 + H_2SO_4$
Chloracetyl — Essigsäure.

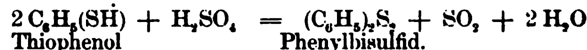
Am leichtesten erfolgt diese Reaktion, wenn das Chlorid sauerstoffhaltig ist oder auch, wenn zwei Chloratome neben einander liegen:


$C_6H_5.CHCl_2 + 2H_2SO_4 = C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + 2HCl$ und
$C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2H_2SO_4$.

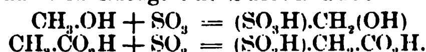
Auf Chloressigsäure $CH_2.Cl.CO_2H$ ist indessen die Schwefelsäure ohne Wirkung; auch Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, scheiden beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure keine Salzsäure ab, sondern verbinden sich direkt mit der Schwefelsäure:


$C_6H_4Cl.CH_3 + H_2SO_4 = (SO_3H).C_6H_3Cl.CH_3 + H_2O$.

Auf Sulfhydrate wirkt concentrirte Schwefelsäure oxydirend ein: es entstehen Bisulfide:


$2C_6H_5(SH) + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$
Thiophenol — Phenylbisulfid.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit fast allen Substanzen; es scheidet ein Atom Wasserstoff aus und erzeugt eine Sulfonsäure:


$CH_3.OH + SO_3 = (SO_3H).CH_2(OH)$
$CH_3.CO_2H + SO_3 = (SO_3H).CH_2.CO_2H$.

In niederer Temperatur und bei gewöhnlichem Druck bildet sich zunächst eine Monosulfonsäure, in höherer Temperatur und bei gesteigertem Druck entstehen Di- und sogar Trisulfonsäuren.

Bei aromatischen Substanzen erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrides ausschliefslich im Kern:

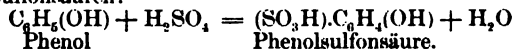

$C_6H_5.CH_3 + SO_3 = (SO_3H).C_6H_4.CH_3$ $C_6H_4(CH_3)_2 + SO_3 = (SO_3H).C_6H_3(CH_3)_2$

Die Anlagerung der SO_3-Gruppe an Kohlenstoff erfolgt so leicht, dass man nur selten gezwungen ist, Schwefelsäureanhydrid anzuwenden. In der Mehrzahl der Fälle genügt es rauchende Schwefelsäure anzuwenden:


$C_2H_5.OH + H_2S_2O_7 = (SO_3H).C_2H_4(OH) + H_2SO_4$.

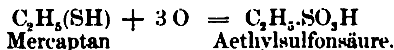
Für die Zwecke der Technik kann statt der rauchenden Schwefelsäure Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ allein oder gemengt mit Vitriolöl benutzt werden. Nur muss dann das Gemisch der Körper auf 200—250° erhitzt werden (GIRARD, *Bl.* 25, 333).

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, namentlich die relativ wasserärmeren (Naphtalin $C_{10}H_8$..), und besonders Phenole, verbinden sich schon mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu Sulfonsäuren:

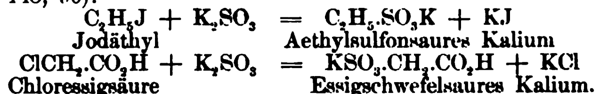

$C_6H_5(OH) + H_2SO_4 = (SO_3H).C_6H_4(OH) + H_2O$
Phenol — Phenolsulfonsäure.

(Primäre Alkohole der Fettreihe geben nur mit rauchender Schwefelsäure oder mit SO_3 Sulfonsäuren).

Sulfonsäuren werden aufserdem gebildet: 1. durch Oxydation der Sulfhydrate mit Salpetersäure:

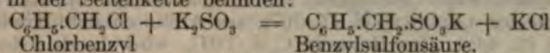

$C_2H_5(SH) + 3O = C_2H_5.SO_3H$
Mercaptan — Aethylsulfonsäure.

2) Beim Kochen von Chloriden, Bromiden oder Jodiden mit Alkalisulfidlösung (STRECKER, *A.* 148, 90):


$C_2H_5J + K_2SO_3 = C_2H_5.SO_3K + KJ$
Jodäthyl — Aethylsulfonsaures Kalium
$ClCH_2.CO_2H + K_2SO_3 = KSO_3.CH_2.CO_2H + KCl$
Chloressigsäure — Essigschwefelsaures Kalium.

Praktisch ist es, die Reaktion mit Ammoniaksulfit auszuführen (HEMILIAN, *A.* 168, 145), weil dann das Nebenprodukt (NH_4Cl) leicht durch Kochen mit Bleiglätte weggeschafft werden kann.

In der aromatischen Reihe gelingt diese Bildungsweise der Sulfonsäuren nur, wenn die Haloïde sich in der Seitenkette befinden:



$$C_6H_5.CH_2Cl + K_2SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3K + KCl$$

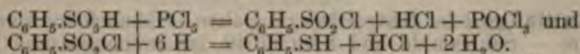
Chlorbenzyl Benzylsulfonsäure.

Die Sulfonsäuren sind kräftige, sehr beständige Säuren, die beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure unverändert bleiben und nur beim Schmelzen mit Aetzkali den Sulfonrest SO_3H gegen HO austauschen:



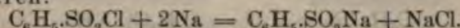
$$C_6H_5.SO_3K + KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3.$$

Die Salze der Sulfonsäuren sind meist in Wasser leicht löslich; sie geben daher mit $BaCl_2$ oder Bleisalzen keine Niederschläge, wie die löslichen Sulfate der Mineralchemie. Um der Sulfongruppe SO_3H allen Sauerstoff zu entziehen, führt man die Säuren (durch Behandeln mit PCl_5) in Chloride über und kocht dann Letztere mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure:



$$C_6H_5.SO_3H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + POCl_3 \text{ und}$$
$$C_6H_5.SO_2Cl + 6\,H = C_6H_5.SH + HCl + 2\,H_2O.$$

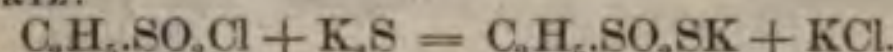
Behandelt man die Chloride der Sulfonsäuren mit Natrium oder Zinkstaub, so entstehen Salze der Sulfinsäuren:



$$C_6H_5.SO_2Cl + 2\,Na = C_6H_5.SO_2Na + NaCl.$$

Die Sulfinsäuren sind viel weniger beständig als die Sulfonsäuren. Zwar trennt sich auch in ihnen der Schwefel nicht leicht vom Kohlenstoff los, aber sie werden von Salpetersäure leicht oxydirt und in Sulfonsäuren übergeführt. Das Gemenge von Zink und Salzsäure reducirt die Sulfinsäuren direkt zu Sulfhydrate.

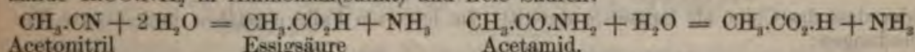
Lässt man ein Sulfonsäurechlorid auf Kaliumsulfid einwirken, so erhält man ein thiosulfonsaures Salz:



$$C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2SK + KCl.$$

Die Thiosulfonsäuren $R.SO_2.SH$ sind wenig beständig.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei Siedehitze Säurenitrile R.CN und Säureamide $R.CO.NH_2$ in Ammoniak(sulfat) und freie Säuren:

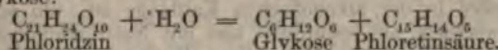


$$CH_3.CN + 2\,H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3 \qquad CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CO_2.H + NH_3$$

Acetonitril Essigsäure Acetamid.

Substituirte Säureamide, die von schwachen Basen deriviren (z. B. Dinitro-Acetanilid $C_2H_3O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$, werden beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur langsam zersetzt. Weit rascher erfolgt die Spaltung in Säure und Base, wenn man das Amid mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Lösung Wasser hinzufügt.

Die meisten Glykoside zerfallen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung von Glykose:



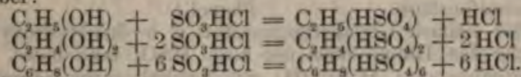
$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_5$$

Phloridzin Glykose Phloretinsäure.

Das Merkwürdige an der Zerlegung der Glykoside ist, dass die Schwefelsäure mit keinem der Spaltungsprodukte in Verbindung tritt.

Bei allen oben angeführten Reaktionen kann die verdünnte Schwefelsäure durch verdünnte Salzsäure ersetzt werden. In gewissen Fällen erfolgt sogar die Umwandlung mit Salzsäure leichter als mit Schwefelsäure.

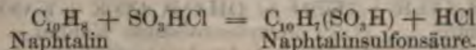
Sulfuryloxychlorid $SO_3HCl = OH.SO_2.Cl$. Verbindet sich mit primären Alkoholen in der Kälte und bildet Aetherschwefelsäuren. Jede Hydroxylgruppe geht hierbei in HSO_4 über:



$$C_2H_5(OH) + SO_3HCl = C_2H_5(HSO_4) + HCl$$
$$C_2H_4(OH)_2 + 2\,SO_3HCl = C_2H_4(HSO_4)_2 + 2\,HCl$$
$$C_6H_8(OH) + 6\,SO_3HCl = C_6H_8(HSO_4)_6 + 6\,HCl.$$

(Claesson, *J. pr.* [2] 20, 1).

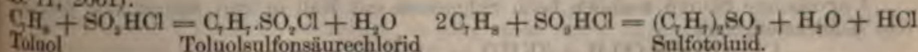
Auf Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe wirkt Sulfuryloxychlorid ähnlich wie Schwefelsäureanhydrid, aber ruhiger. Das Hauptprodukt sind Sulfonsäuren (Armstrong, *B.* 4, 356):



$$C_{10}H_8 + SO_3HCl = C_{10}H_7(SO_3H) + HCl$$

Naphtalin Naphtalinsulfonsäure.

Daneben entstehen auch häufig Sulfonsäurechloride und etwas Sulfone (Beckurts, Otto, *B.* 11, 2061):

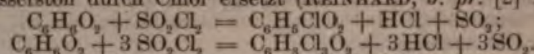


$$C_7H_8 + SO_3HCl = C_7H_7.SO_2Cl + H_2O \qquad 2C_7H_8 + SO_3HCl = (C_7H_7)_2SO_2 + H_2O + HCl$$

Toluol Toluolsulfonsäurechlorid Sulfotoluid.

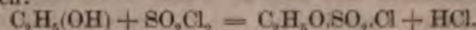
Zur Darstellung von Sulfuryloxychlorid leitet man Salzsäuregas in krystallisirte, rauchende Schwefelsäure (mit 38—39% SO_3) und destillirt. Siedepunkt von SO_3HCl: 152° (Beckurts, Otto, *B.* 11, 2058).

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wirkt vorzugsweise chlorirend ein. Es erzeugt mit Benzol oder Phenol Chlorbenzol resp. Chlorphenol (DUBOIS, *Z.* 1866, 705). Aus Aceton entstehen Mono- und Dichloraceton (ALLIHN, *B.* 11, 567), aus Anilin entsteht Trichloranilin (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 449). Im Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ wird durch jedes Molekül SO_2Cl_2 je ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322):



$$C_6H_6O_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_5ClO_2 + HCl + SO_2;$$
$$C_6H_6O_2 + 3\,SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl_3O_2 + 3\,HCl + 3\,SO_2.$$

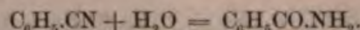
Auf primäre Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wirkt Sulfurylchlorid ein unter Bildung von Aetherschwefelsäure-Chloriden:



$$C_2H_5(OH) + SO_2Cl_2 = C_2H_5O.SO_2.Cl + HCl.$$

V. Alkalien.

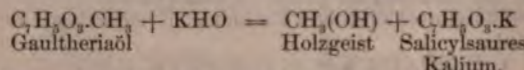
Wässerige **Kalilauge** oder **Natronlauge** spalten — ähnlich wie verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure — Säureamide und Säurenitrile in Ammoniak und Säure. Bei Anwendung von Nitrilen bleibt die Reaktion zuweilen, zum Theil, bei der Bildung von Säureamiden stehen:



$$C_6H_5.CN + H_2O = C_6H_5.CO.NH_2.$$

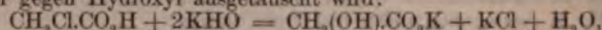
Meistens gelingt die Spaltung von Säurenitrilen leichter mit Salzsäure als mit Alkalien.

Zusammengesetzte Aether werden von Alkalien „verseift", d. h. in **Alkohole** und Säure gespalten. Sind die Aether in Wasser unlöslich, so nimmt man besser alkoholische Kalilauge:



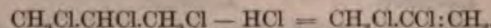
$$\underset{\text{Gaultheriaöl}}{C_7H_5O_3.CH_3} + KHO = \underset{\text{Holzgeist}}{CH_3(OH)} + \underset{\text{Salicylsaures Kalium.}}{C_7H_5O_3.K}$$

Haloïdderivate der Fettreihe reagiren mit wässeriger Kalilauge derart, dass entweder das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:



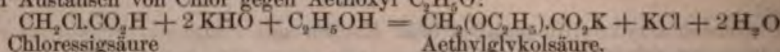
$$CH_2Cl.CO_2H + 2KHO = CH_2(OH).CO_2K + KCl + H_2O,$$

oder dass das Chlor als Salzsäure austritt. Im letzteren Falle entstehen ungesättigte Verbindungen:



$$CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl - HCl = CH_2Cl.CCl{:}CH_2.$$

Auf Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe wirkt wässerige Kalilauge meistens schwer ein. Man benutzt entweder festes, gepulvertes Aetzkali oder alkoholische Kalilauge. Mit Letzterer kann aber, aufser den beiden angeführten Reaktionen, noch eine dritte eintreten, nämlich Austausch von Chlor gegen Aethoxyl C_2H_5O:

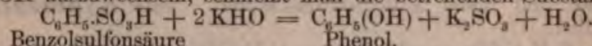


$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} + 2\,KHO + C_2H_5OH = \underset{\text{Aethylglykolsäure.}}{CH_2(OC_2H_5).CO_2K} + KCl + 2\,H_2O$$

Je stärker der Alkohol in der alkoholischen Kalilauge ist, um so leichter wird Chlor gegen OC_2H_5 ausgewechselt, am leichtesten also mit Natriumalkoholat C_2H_5ONa.

Auf Haloïdderivate der aromatischen Reihe wirkt wässerige oder alkoholische Kalilauge, wenn das Haloïd in der Seitenkette ist. Befindet sich das Haloïd im Kern, so tritt es mit der Kalilauge nur dann in Wechselwirkung, wenn es neben einer Nitrogruppe befindlich ist. Durch Schmelzen mit festem Aetzkali kann man übrigens fast immer das Chlor aus dem Kerne herausnehmen und gegen OH auswechseln.

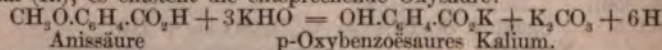
Um — besonders in der aromatischen Reihe — Haloïde und den Schwefelsäurerest HSO_3 gegen OH auszuwechseln, schmelzt man die betreffenden Substanzen mit Aetzkali:



$$\underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{C_6H_5.SO_3H} + 2\,KHO = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5(OH)} + K_2SO_3 + H_2O.$$

Dabei finden aber vielfach Umlagerungen statt d. h. das Hydroxyl tritt nicht immer an die Stelle, welche das Haloïd oder der Rest HSO_3 inne hatte. So entsteht beim Schmelzen von p-Bromphenol $C_6H_4Br(OH)$ mit Aetzkali nicht p-Oxyphenol $C_6H_4(OH)_2$, sondern m-Oxyphenol.

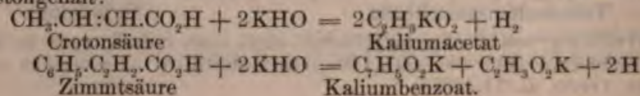
Aromatische Aethersäuren $RO.R_1.CO_2H$ verlieren beim Schmelzen mit Aetzkali das Alkoholradikal (R.); es entsteht die entsprechende Oxysäure:



$$\underset{\text{Anissäure}}{CH_3O.C_6H_4.CO_2H} + 3KHO = \underset{\text{p-Oxybenzoësaures Kalium.}}{OH.C_6H_4.CO_2K} + K_2CO_3 + 6H$$

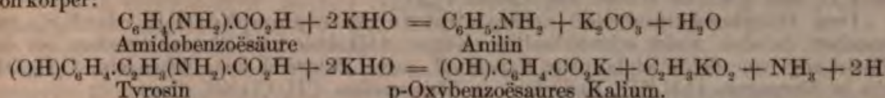
Sauerstoffreiche Säuren werden beim Schmelzen mit Kali gespalten. So zerfallen Wein-, Aepfel- und Citronensäure, in der Kalischmelze, in Essigsäure und Oxalsäure.

Ungesättigte Säuren zerfallen beim Schmelzen mit Kali in zwei Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt:



$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH{:}CH.CO_2H} + 2KHO = \underset{\text{Kaliumacetat}}{2C_2H_3KO_2} + H_2$$
$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5.C_2H_2.CO_2H} + 2KHO = \underset{\text{Kaliumbenzoat.}}{C_7H_5O_2K} + C_2H_3O_2K + 2H$$

Amidosäuren werden beim Schmelzen mit Kali unter Abspaltung von CO_2 zerlegt. In der aromatischen Reihe findet dabei keine Umlagerung des Stickstoffes statt. Befindet sich derselbe in der Seitenkette, so resultirt in der Kalischmelze kein aromatischer Stickstoffkörper:



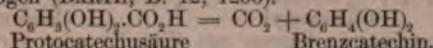
$$C_6H_4(NH_2).CO_2H + 2KHO = C_6H_5.NH_2 + K_2CO_3 + H_2O$$
Amidobenzoësäure — Anilin

$$(OH)C_6H_4.C_2H_3(NH_2).CO_2H + 2KHO = (OH).C_6H_4.CO_2K + C_2H_3KO_2 + NH_3 + 2H$$
Tyrosin — p-Oxybenzoësaures Kalium.

Harze zerfallen beim Schmelzen mit Kali in einfachere Produkte (wie Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$, Protocatechusäure $C_7H_6O_4$ ...).

Phenol $C_6H_5(OH)$ giebt beim Schmelzen mit *Kali* Condensationsprodukte: $C_{12}H_8(OH)_2$; beim Schmelzen mit *Aetznatron* entstehen aber ganz andere Produkte: Oxyphenole $C_6H_4(OH)_2$ und Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ (BARTH).

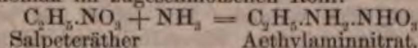
Den aromatischen Säuren (ein- und mehratomigen) wird beim Schmelzen mit Aetznatron glatt CO_2 entzogen (BARTH, *B.* 12, 1255).



$$C_6H_3(OH)_2.CO_2H = CO_2 + C_6H_4(OH)_2$$
Protocatechusäure — Brenzcatechin.

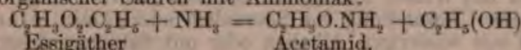
Alkoholische Kalilauge entzieht den Nitrokörpern Sauerstoff; sie wirkt in diesem Falle ähnlich wie Natriumamalgam. Die Reaktion erfolgt dadurch, dass sich der Alkohol auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe oxydirt.

Ammoniak. Dient zur Darstellung von Alkoholbasen (Aminen) und Säureamiden. Die Alkoholbasen entstehen beim Erhitzen der zusammengesetzten Aether der unorganischen Säuren mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr.



$$C_2H_5.NO_3 + NH_3 = C_2H_5.NH_2.NHO_3$$
Salpeteräther — Aethylaminnitrat.

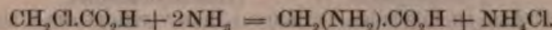
Säureamide entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden oder zusammengesetzten Aethern organischer Säuren mit Ammoniak:



$$C_2H_3O_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5(OH)$$
Essigäther — Acetamid.

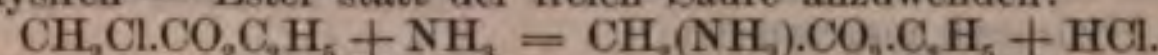
Die Reaktion zwischen NH_3 und Säurechloriden erfolgt unverhältnissmäſsig rascher und glatter als jene zwischen NH_3 und den zusammengesetzten Aethern.

Die Auswechselung von Cl gegen NH_2 gelingt auch bei den substituirten Säuren der Fettreihe:



$$CH_2Cl.CO_2H + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4Cl.$$

Es ist hierbei gerathen, alkoholisches Ammoniak und — um den Einfluss der Carboxylgruppe zu paralysiren — Ester statt der freien Säure anzuwenden:

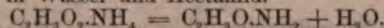


$$CH_2Cl.CO_2C_2H_5 + NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2.C_2H_5 + HCl.$$

Aldehyde verbinden sich direkt mit Ammoniak, häufig unter Wasseraustritt, zu indifferenten Verbindungen, die beim Erwärmen mit Säuren wieder in ihre Bestandtheile (NH_3 und Aldehyd) zerfallen. — Auch Chinone verbinden sich direkt mit Ammoniak.

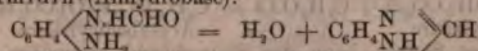
VI. Wasser.

Entziehung von Wasser. Durch Erhitzen kann in manchen Fällen den organischen Verbindungen Wasser entzogen werden. So zerfällt Ammoniumacetat bei der Destillation gröſstentheils in Wasser und Acetamid.



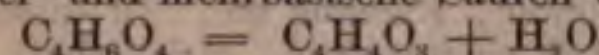
$$C_2H_3O_2.NH_4 = C_2H_3O.NH_2 + H_2O.$$

Aromatische Orthodiaminbasen (mit benachbarter Stellung der NH_2Gruppen) liefern keine Säurederivate. Bei der Bildung der Letzteren tritt sofort Wasserabscheidung ein, und es resultirt eine Amidin-(Anhydrobase):

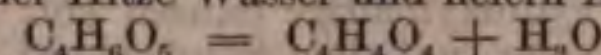


$$C_6H_4\left\langle{N.HCHO \atop NH_2}\right. = H_2O + C_6H_4{N \atop NH}\rangle CH$$
Formyl-o-Phenylendiamin — Methenylphenylenamidin.

Viele zwei- und mehrbasische Säuren verlieren in der Hitze Wasser und liefern Anhydride:



$$C_4H_6O_4 = C_4H_4O_3 + H_2O$$
Bernsteinsäure — Succinanhydrid



$$C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O$$
Aepfelsäure — Fumarsäure.

Im Allgemeinen führt aber das Erhitzen der Körper nicht zu glatten Reaktionen: es entstehen immer viel Nebenprodukte, oder es tritt Verkohlung ein. Sind einem Körper die Elemente des Wassers zu entziehen, so pflegt man daher immer zu chemischen Reagenzien zu greifen.

Die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ führt man in Carbüre C_nH_{2n} über durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit festem Chlorzink.

Vermittelst Schwefelsäure gewinnt man aus Aceton C_3H_6O Mesitylen C_9H_{12}.

Das eleganteste Entwässerungsmittel ist Phosphorsäureanhydrid. Es führt zweibasische Säuren in Anhydride über, bildet aus Amiden $R.CONH_2$ Nitrile $R.CN$ und kann auch zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen benutzt werden. Campher $C_{10}H_{16}O$ zerfällt mit P_2O_5 sehr glatt in Wasser und Cymol $C_{10}H_{14}$.

Dem Phosphorsäureanhydrid analog wirkt Schwefelphosphor P_2S_5 oder P_2S_3, nur entstehen daneben meist schwefelhaltige Körper (Alkohole und Säuren tauschen bei der Einwirkung von Schwefelphosphor Sauerstoff gegen Schwefel aus: Weingeist $C_2H_5.OH$ geht in Mercaptan C_2H_5SH, Essigsäure in Thiacetsäure $CH_3.CO.SH$ über).

Um aus einer zweibasischen Säure das Anhydrid darzustellen, kann man auch mit (1 Mol.) PCl_5 einwirken:

$$C_4H_6O_4 + PCl_5 = C_4H_4O_3 + POCl_3 + 2\,HCl$$

Bernsteinsäure — Succinanhydrid.

Ein anderes Verfahren der Anhydrid-Darstellung beruht auf der Einwirkung von Chloracetyl auf zweibasische Säuren (Anschütz, *B.* 10, 325):

$$C_4H_6O_4 + C_2H_3O.Cl = C_4H_4O_3 + HCl + C_2H_4O_2$$

Chloracetyl — Essigsäure.

Beim Erhitzen einbasischer Säuren mit Vitriolöl oder syrupdicker Phosphorsäure entweicht CO oder CO_2, aus zweibasischen Säuren entweicht ein Gemenge gleicher Volume CO und CO_2 ($\overset{''}{R}(CO_2H)_2 = R + CO + CO_2 + H_2O$), und aus dreibasischen Säuren erhält man ein Gemisch, das auf ein Volum CO zwei Volume CO_2 enthält ($\overset{'''}{R}(CO_2H)_3 = CO + 2\,CO_2 + H_2O + RH$). (Vangel, *B.* 13, 357.)

Anlagern von Wasser. Eine direkte Anlagerung von Wasser ist nur in wenigen Fällen ausführbar. Säureanhydride verbinden sich leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu Säurehydraten. Säurenitrile und Säureamide gehen nur bei sehr langem Kochen mit Wasser in Ammoniaksalze über. Schneller erfolgt diese Anlagerung beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Für gewöhnlich ist es aber vorzuziehen, eine solche Umwandlung von Säurenitril oder -Amid in Ammoniaksalz durch Kochen der Ersteren mit wässerigen Alkalien oder mit Salzsäure auszuführen.

An ungesättigte Kohlenwasserstoffe lässt sich Wasser in der Weise anlagern, dass man die Kohlenwasserstoffe in concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung dann mit Wasser kocht:

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O = (CH_3)_3.C(OH)$$

Isobutylen — Trimethylcarbinol.

Allgemein anwendbar ist folgendes Verfahren: man vereinigt die ungesättigten Körper mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff (die Anlagerung von HJ gelingt am leichtesten) und behandelt dann die Haloïdverbindungen mit Alkalien oder Silberoxyd. Dadurch wird das Haloïd gegen Hydroxyl ausgetauscht:

$$C_4H_4O_4 + HBr = C_4H_5BrO_4 \quad \text{und} \quad 2\,C_4H_5BrO_4 + Ag_2O + H_2O = 2\,C_4H_6O_5 + 2\,AgBr$$

Fumarsäure — Brombernsteinsäure — Aepfelsäure.

Oder man verbindet den ungesättigten Körper mit unterchloriger Säure und behandelt das Additionsprodukt mit Natriumamalgam:

$$C_9H_8O_2 + HClO = C_9H_9ClO_3 \qquad C_9H_9ClO_3 + 2\,H = C_9H_{10}O_3 + HCl$$

Zimmtsäure — Chlorphenylmilchsäure — Phenylmilchsäure.

Nachweis von Hydroxyl. Natrium entwickelt aus allen Hydroxylderivaten Wasserstoff.

PCl_5 ersetzt die Hydroxylgruppe durch Chlor. Es werden gleichzeitig Salzsäure und $POCl_3$ gebildet.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden (Chlorbenzoyl $C_7H_5O.Cl$, Chloracetyl $C_2H_3O.Cl$) wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch Säureradikale vertreten: es entstehen zusammengesetzte Aether:

$$C_6H_4(OH).CO_2H + C_2H_3O.Cl = C_6H_4(OC_2H_3O).CO_2H + HCl$$

Salicylsäure — Acetylsalicylsäure.

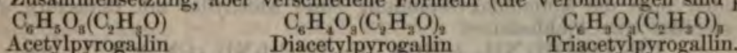
Bei mehratomigen Säuren kann das Säurechlorid secundäre Reaktionen bewirken, namentlich wasserentziehend wirken. Auch wirken Säurechloride überhaupt nicht so leicht auf hydroxylhaltige Säuren ein, als auf Alkohole, Phenole etc. In diesem Falle ist es rathsamer, mit dem Säurechlorid auf den Ester einzuwirken. Man erhält dadurch ein Säurederivat des Esters, welches viel leichter destillirbar ist, als die freie Säure (Wislicenus, *A.* 129, 175). Weder die Aepfelsäure $C_4H_6O_5$, noch ihr Aethylester $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ sind unzersetzt flüchtig. Aus Aepfelsäureester und Chloracetyl entsteht aber leicht Acetyl-Aepfelsäureester, der unzersetzt bei 266° siedet:

$$\begin{matrix} CH(OH).CO_2C_2H_5 \\ \dot{}\\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix} CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5 \\ \dot{}\\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + HCl$$

Aepfelsäureäthylester — Acetylaepfelsäureester.

Statt der lästigen Säurechloride ist es bequemer, Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ anzuwenden (LIEBERMANN, *A.* 169, 237). Man erhitzt den Körper mit dem Anhydrid im offenen Kolben auf etwa 150°.

Sind in einem Körper mehrere Hydroxyle enthalten, so können natürlich mehrere Säureradikale eingeführt werden. Hat man Acetylderivate dargestellt, so ist es in den meisten Fällen schwer, durch die Elementaranalyse zu bestimmen, wieviel Hydroxyle durch Acetyl vertreten sind. Mono-, Di- und Triacetylpyrogallin haben die gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Formeln (die Verbindungen sind polymer):

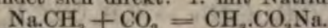


$C_6H_5O_3(C_2H_3O)$ Acetylpyrogallin — $C_6H_4O_3(C_2H_3O)_2$ Diacetylpyrogallin — $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$ Triacetylpyrogallin.

Viel größer sind die Unterschiede in der Zusammensetzung, wenn der Wasserstoff im Hydroxyl durch Benzoylgruppen (C_7H_5O) vertreten wird. Um zu bestimmen, wie viel Säureradikale sich an einen hydroxylhaltigen Körper angelagert haben, erhitzt man denselben mit Normalalkalilösung und ermittelt den Gehalt an nicht gebundenem Alkali durch Titriren (H. SCHIFF, *B.* 12, 1532).

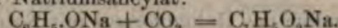
VII. Anlagern von Kohlenstoff.

Kohlensäuregas CO_2 verbindet sich direkt: 1. mit Natriummethyl zu Natriumacetat:



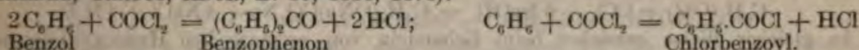
$$Na.CH_3 + CO_2 = CH_3.CO_2Na.$$

2. mit Phenolnatron zu Natriumsalicylat:



$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_7H_5O_3Na.$$

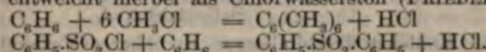
Diese beiden Reaktionen gelingen auch mit den Homologen der betreffenden Körper. In Gegenwart von Chloraluminium kann man vermittelst $COCl_2$ an (aromatische) Kohlenwasserstoffe CO oder COCl anlagern, d. h. Ketone oder Säurechloride bilden (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* 10, 1854, 2174):



$$2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl; \qquad C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$$

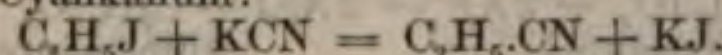
Benzol — Benzophenon — Chlorbenzoyl.

Ueberhaupt können, bei Gegenwart von $AlCl_3$, Kohlenwasserstoffe an Chloride angelagert werden. Das Chlor entweicht hierbei als Chlorwasserstoff (FRIEDEL):



$$C_6H_6 + 6CH_3Cl = C_6(CH_3)_6 + HCl$$
$$C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + HCl.$$

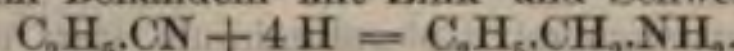
Ein allgemein anwendbares Verfahren, Kohlenstoff anzulagern, besteht darin, Cyan in das Molekül des Körpers einzuführen. Am einfachsten geschieht dies durch Behandeln eines Haloïdderivates mit Cyankalium:



$$C_2H_5J + KCN = C_2H_5.CN + KJ.$$

Ist einmal die Cyangruppe (vermittelst ihres Kohlenstoffes) mit Kohlenstoff in Verbindung getreten, so gelingt es für gewöhnlich nicht, das im CN angelagerte Kohlenstoffatom durch einfache Reaktionen loszulösen.

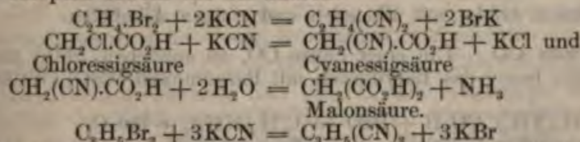
Cyanäthyl nimmt beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure vier Atome Wasserstoff auf:



$$C_2H_5.CN + 4H = C_2H_5.CH_2.NH_2.$$

Beim Kochen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren geht die Cyangruppe zunächst in $CONH_2$ $(= CN + H_2O)$ und dann in Carboxyl HCO_2 $(= CN + 2H_2O - NH_3)$ über.

Der Austausch von Haloïd gegen Cyan gelingt bei ein- und mehrbasischen Körpern, bei indifferenten Körpern sowohl wie bei Säuren:



$$C_2H_4.Br_2 + 2KCN = C_2H_4(CN)_2 + 2BrK$$
$$CH_2Cl.CO_2H + KCN = CH_2(CN).CO_2H + KCl \text{ und}$$

Chloressigsäure — Cyanessigsäure

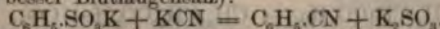
$$CH_2(CN).CO_2H + 2H_2O = CH_2(CO_2H)_2 + NH_3$$

Malonsäure.

$$C_3H_5Br_3 + 3KCN = C_3H_5(CN)_3 + 3KBr$$

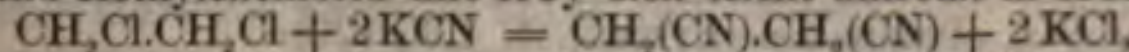
Da ein reines Cyankalium nicht immer zur Hand ist, das käufliche Salz aber stets Cyanat beigemengt enthält, welches secundäre Reaktionen veranlasst, so verwendet man am besten getrocknetes gelbes Blutlaugensalz (LÖW, *Z.* 1868, 533; WITT, *B.* 6, 448; 7, 1530).

Die Einführung von Cyan gelingt ebenfalls durch Schmelzen von sulfonsauren Salzen mit Cyankalium (oder besser Blutlaugensalz):



$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

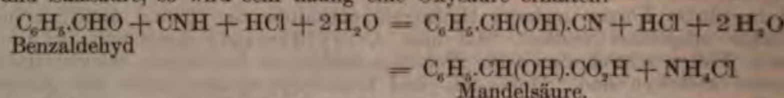
Es gelingt nur eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anzulagern (CLAUS, *A.* 191, 34). Während Aethylenchlorid mit KCy sich leicht umsetzt in KCl und Aethylencyanid:



$$CH_2Cl.CH_2Cl + 2KCN = CH_2(CN).CH_2(CN) + 2KCl,$$

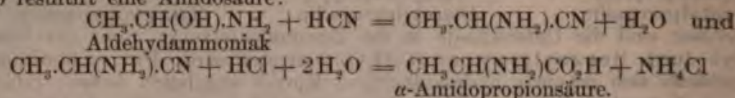
ist eine gleiche Umsetzung mit Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ nicht ausführbar.

Die Aldehyde verbinden sich mit Blausäure zu Additionsprodukten oder Säurenitrilen $R.CHO + CNH = R.CH(OH).CN$. Behandelt man daher ein Aldehyd mit Blausäure und Salzsäure, so wird sehr häufig eine Oxysäure erhalten:



$$C_6H_5.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CN + HCl + 2H_2O$$
Benzaldehyd
$$= C_6H_5.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl$$
Mandelsäure.

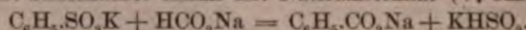
Behandelt man die Ammoniakverbindung eines Aldehydes mit Blausäure und Salzsäure, so resultirt eine Amidosäure:



$$CH_3.CH(OH).NH_2 + HCN = CH_3.CH(NH_2).CN + H_2O \quad \text{und}$$
Aldehydammoniak
$$CH_3.CH(NH_2).CN + HCl + 2H_2O = CH_3CH(NH_2)CO_2H + NH_4Cl$$
α-Amidopropionsäure.

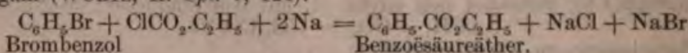
Andere Methoden zur Einführung von Carboxyl:

1. Man schmilzt sulfonsaures Alkali mit Natriumformiat (V. MEYER, *A.* 156, 273):



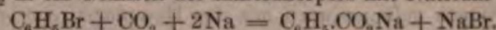
$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2Na = C_6H_5.CO_2Na + KHSO_3.$$

2. Man behandelt das Gemisch eines Haloïdkörpers und Chlorameisenäther mit Natriumamalgam (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 124):



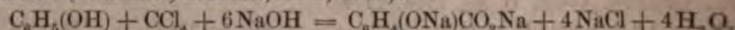
$$C_6H_5Br + ClCO_2.C_2H_5 + 2Na = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + NaCl + NaBr$$
Brombenzol — Benzoësäureäther,

oder man leitet CO_2 in ein Gemisch des Haloïdkörpers mit Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 180):



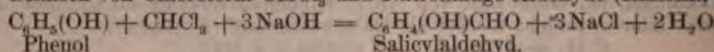
$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

3. Beim Behandeln von Phenolen mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und Natronlauge entstehen Oxysäuren (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 2185):



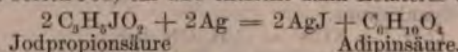
$$C_6H_5(OH) + CCl_4 + 6NaOH = C_6H_4(ONa)CO_2Na + 4NaCl + 4H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen beim Behandeln von aromatischen Hydroxylderivaten mit einem Gemisch von Chloroform $CHCl_3$ und Natronlauge Aldehyde (REIMER, *B.* 9, 423):



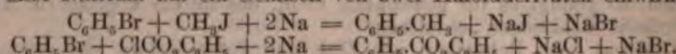
$$C_6H_5(OH) + CHCl_3 + 3NaOH = C_6H_4(OH)CHO + 3NaCl + 2H_2O$$
Phenol — Salicylaldehyd.

Um von einfacheren Kohlenstoffverbindungen zu höheren Verbindungen zu gelangen, kann noch folgender Weg eingeschlagen werden. Man führt in das Molekül eines Körpers ein Haloïd (am besten Jod) ein und entzieht dann Letzteres durch Natrium oder Silber:



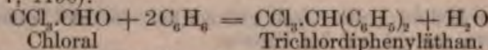
$$2C_3H_5JO_2 + 2Ag = 2AgJ + C_6H_{10}O_4$$
Jodpropionsäure — Adipinsäure.

Oder man lässt Natrium auf ein Gemisch von zwei Haloïdderivaten einwirken:



$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$$
$$C_6H_5Br + ClCO_2C_2H_5 + 2Na = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

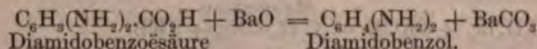
Aehnliche Reaktionen gelingen auch mit Chloraluminium statt mit Natrium (S. pag. 79). Aldehyde verbinden sich mit (aromatischen) Kohlenwasserstoffen unter Wasseraustritt, sobald dem Gemenge beider Körper concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wird (BAEYER, *B.* 5, 1097; 6, 220; 7, 1190):



$$CCl_3.CHO + 2C_6H_6 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$$
Chloral — Trichlordiphenyläthan.

Dieselbe Reaktion erfolgt mit Phenolen und einigen Alkoholen.

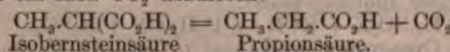
Abtrennen von CO_2. Um einer Säure CO_2 zu entziehen, glüht man ihr Kalksalz mit Natronkalk oder besser das Baryumsalz mit Baryumoxyd (BaO) (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 213):



$$C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H + BaO = C_6H_4(NH_2)_2 + BaCO_3$$
Diamidobenzoësäure — Diamidobenzol.

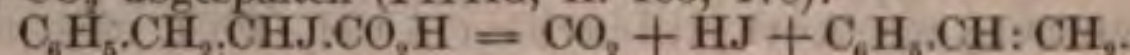
Eine ziemlich glatte Loslösung von CO_2 aus aromatischen Säuren erfolgt auch beim Schmelzen mit Aetznatron (BARTH).

Hängen zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom, so genügt schon ein mäſsiges Erhitzen, um ein Mol. CO_2 abzulösen:



$$CH_3.CH(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CO_2H + CO_2$$
Isobernsteinsäure — Propionsäure.

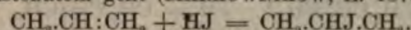
Befinden sich Haloïd- und Carboxyl an einem Kohlenstoffatome, so wird schon durch kalte Sodalösung CO_2 abgespalten (FITTIG, *A.* 195, 170):



$$C_6H_5.CH_2.CHJ.CO_2H = CO_2 + HJ + C_6H_5.CH:CH_2.$$

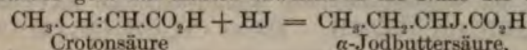
VIII. Regelmässigkeiten beim Anlagern von H_2O, HClO, HCl ....

Ungesättigte Körper verbinden sich mit **Haloïdsäuren,** und zwar für gewöhnlich mit HJ am leichtesten, mit HCl am schwersten. Die Anlagerung der Haloïdsäure erfolgt so, dass — bei Kohlenwasserstoffen von unsymmetrischer Struktur — das Haloïd an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 29):



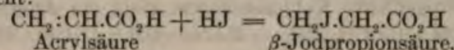
$$CH_3.CH:CH_2 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3.$$

Bei ungesättigten Säuren geht das Haloïd zuweilen in die Nähe des Carboxyls:



$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH:CH.CO_2H} + HJ = \underset{\alpha\text{-Jodbuttersäure,}}{CH_3.CH_2.CHJ.CO_2H}$$

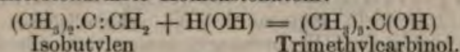
zuweilen aber auch nicht:



$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2:CH.CO_2H} + HJ = \underset{\beta\text{-Jodpropionsäure.}}{CH_2J.CH_2.CO_2H}$$

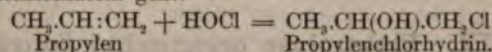
In diesem Beispiel ist das Haloïd sogar zum wasserstoffreicheren Kohlenstoffatom gegangen.

Wenn sich Wasser an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff anlagert, so geht das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom:



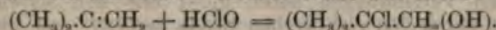
$$\underset{\text{Isobutylen}}{(CH_3)_2.C:CH_2} + H(OH) = \underset{\text{Trimethylcarbinol.}}{(CH_3)_3.C(OH)}$$

Unterchlorige Säure verbindet sich mit Carbüren so, dass das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht:



$$\underset{\text{Propylen}}{CH_3.CH:CH_2} + HOCl = \underset{\text{Propylenchlorhydrin.}}{CH_3.CH(OH).CH_2Cl}$$

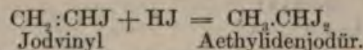
Isobutylen verbindet sich indessen in anderer Weise mit HClO:



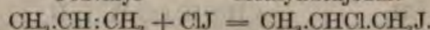
$$(CH_3)_2.C:CH_2 + HClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2(OH).$$

HENRY (*B.* 9, 1032) vermuthet, dass diese letztere Art der Anlagerung von ClHO am häufigsten eintreten wird.

MARKOWNIKOW (*Ж.* 8, 21): Wenn ein ungesättigter Körper CnHmX sich mit einem Körper YZ verbindet, so geht — bei verhältnissmäfsig niederer Temperatur — der negativere Bestandtheil Y an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom oder an dasjenige Kohlenstoffatom, das schon ein negatives Element (oder Gruppe) enthält. In höherer Temperatur erfolgt das Umgekehrte:

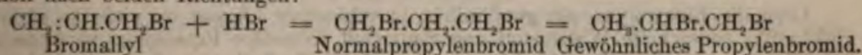


$$\underset{\text{Jodvinyl}}{CH_2:CHJ} + HJ = \underset{\text{Aethylidenjodür.}}{CH_3.CHJ_2}$$



$$CH_3.CH:CH_2 + ClJ = CH_3.CHCl.CH_2J.$$

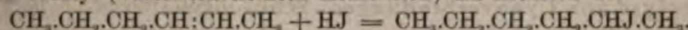
Die Reaktionen der direkten Anlagerung erfolgen übrigens glatt nur bei Kohlenwasserstoffen. Sind im ungesättigten Körper negative Gruppen enthalten, so verläuft die Reaktion nach beiden Richtungen:



$$\underset{\text{Bromallyl}}{CH_2:CH.CH_2Br} + HBr = \underset{\text{Normalpropylenbromid}}{CH_2Br.CH_2.CH_2Br} = \underset{\text{Gewöhnliches Propylenbromid.}}{CH_3.CHBr.CH_2Br}$$

Bromallyl giebt mit HBr bei niederer Temperatur vorzugsweise Normalpropylenbromid — entgegen MARKOWNIKOW's Regel.

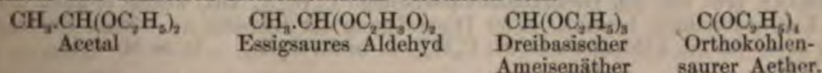
Besitzt der ungesättigte Kohlenwasserstoff eine symmetrische Vertheilung der Wasserstoffatome, so geht — beim Anlagern von HJ — das Jod an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem Methyl (wasserstoffreichsten Kohlenstoff) am nächsten ist:



$$CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3 + HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3.$$

Ein Kohlenstoffatom vermag nur eine Hydroxylgruppe zu binden. Daher existirt das Hydrat der Kohlensäure $CO(OH)_2$ nicht. Chloralhydrat $CCl_3.CHO + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$ ist eine der seltenen Ausnahmen von dieser Regel.

Dagegen können zwei und noch mehr Alkoholreste (RO) oder zwei Säurereste (R_2O) mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein.



$CH_3.CH(OC_2H_5)_2$	$CH_3.CH(OC_2H_3O)_2$	$CH(OC_2H_5)_3$	$C(OC_2H_5)_4$
Acetal	Essigsaures Aldehyd	Dreibasischer Ameisenäther	Orthokohlensaurer Aether.

Körper, wie das Acetal, sind sehr beständig: Acetal bleibt beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr unverändert.

Hydroxyl und Haloïde können nicht mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein. Ein Körper $R.CR_2(OH)Cl$ würde im Momente seiner Bil-

dung sofort in $R.C.R_1O + HCl$ zerfallen. Dagegen ist es wiederum möglich, einen Alkoholrest und ein Haloïd an ein Kohlenstoffatom zu binden:



$$CH_3.CHCl(OC_2H_5)$$

Aldehydchloräthyl.

Abtrennen von Haloïdsäuren (resp. von **Haloïden**). Wenn einem Haloïdderivat — etwa durch alkoholische Kalilauge — das Haloïd in Form von HX entzogen wird, so entnimmt das Haloïd stets den Wasserstoff vom nächsten Kohlenstoffatom:



$$CH_3.CH_2.CH_2J - JH = CH_3.CH:CH_2.$$

Befindet sich das Haloïd zwischen zwei hydrogenisirten Kohlenstoffatomen, so entnimmt es den Wasserstoff vom wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome (SAYTZEW, *A.* 179, 300):



$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3 - HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3.$$

Die Haloïdäther tertiärer Alkohole verlieren das Haloïd unter den gleichen Bedingungen: das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom giebt ein Atom Wasserstoff ab:



$$(CH_3)_2.CJ.CH_2.CH_3 - HJ = (CH_3)_2.C:CH.CH_3.$$

Die Methylgruppe wird überhaupt nur angegriffen, wenn sie allein vorhanden ist:



$$(CH_3)_3.CJ - HJ = (CH_3)_2.C:CH_2.$$

Einem ungesättigten Haloïdderivat, das nur Methylgruppen enthält, wird keine Haloïdsäure entzogen. Das gebromte Isobutylen $(CH_3)_2.C:CHBr$ wird von höchst concentrirter Kalilauge bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali tritt wohl eine Reaktion ein, aber es wird kein HBr herausgenommen, sondern das Brom wird gegen Aethoxyl OC_2H_5 ausgetauscht (BUTLEROW):

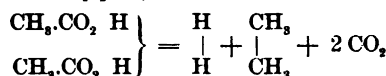


$$(CH_3)_2.C:CHBr + KOH + C_2H_5(OH) = (CH_3)_2.C:CH(OC_2H_5) + KBr + H_2O.$$

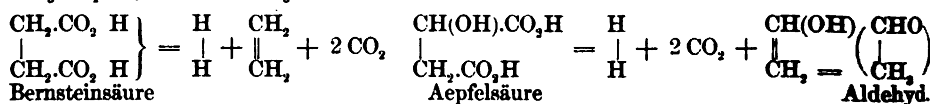
IX. Elektrolyse organischer Säuren.

Die organischen Verbindungen leiten meist nur sehr schwer die Elektricität und werden nur schwer durch den elektrischen Strom zerlegt. Am leichtesten zerlegbar sind die Säuren und besonders deren Alkalisalze.

Die Spaltung der Säuren durch den galvanischen Strom erfolgt derart, dass am negativen Pol der Wasserstoff (resp. das Metall) des Carboxyls auftritt, der Rest am positiven Pol. Dieser Rest zerfällt sofort weiter in CO_2 und Kohlenwasserstoffe etc. (BOURGOIN, *A. ch.* [4] 14, 157):

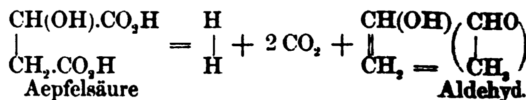


$$\left.\begin{matrix} CH_3.CO_2\ H \\ CH_3.CO_2\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2$$



$$\left.\begin{matrix} CH_2.CO_2\ H \\ | \\ CH_2.CO_2\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2$$

Bernsteinsäure

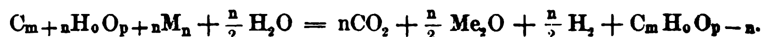


$$\begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH(OH) \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} = \left(\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\right)$$

Aepfelsäure — Aldehyd.

Geht die Elektrolyse, wie gewöhnlich, in wässeriger Lösung vor sich, so können der gleichzeitig entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff secundäre Reaktionen veranlassen.

KEKULÉ (*A.* 131, 82) giebt folgende Formel für die Zerlegung einer n-basischen Säure durch den galvanischen Strom:



$$C_{m+n}H_oO_{p+n}M_n + \frac{n}{2}H_2O = nCO_2 + \frac{n}{2}Me_2O + \frac{n}{2}H_2 + C_mH_oO_{p-n}.$$

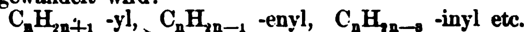
M = ein Atom eines einwerthigen Metalles (Na, K).

Elektrolyse von Cyanverbindungen: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305.

Nomenklatur.

Von den bis jetzt gemachten Vorschlägen zur Reformirung der arg verwirrten Nomenklatur ist nur der HOFMANN's (*J.* 1865, 413) zur allgemeinen Anwendung gelangt. HOFMANN geht von den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} aus, welche er nach der Zahl der Kohlenstoffatome benennt, unter Hinzufügung der Endsilbe *an*. Diese Endung geht über in *en* für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, in *in* für C_nH_{2n-2}, in *on* für C_nH_{2n-4}, in *un* für C_nH_{2n-6}.

Für die Kohlenwasserstoffgruppen mit ungerader Anzahl von Wasserstoffatomen wird die Endsylbe *yl* angehängt mit Ausnahme der Gruppen C_nH_{2n+1}, bei denen *an* ohne Weiteres in *yl* umgewandelt wird:



$$C_nH_{2n+1}\ \text{-yl},\quad C_nH_{2n-1}\ \text{-enyl},\quad C_nH_{2n-3}\ \text{-inyl etc.}$$

Man hat demnach:

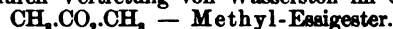
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Methan	Aethan	Propan	Quartan	Pentan
CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_5H_{11}
Methyl	Aethyl	Propyl	Quartyl	Pentyl
CH_2	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}
Methen	Aethen	Propen	Quarten	Penten
CH	C_2H_3	C_3H_5	C_4H_7	C_5H_9
Methenyl	Aethenyl	Propenyl	Quartenyl	Pentenyl
	C_2H_2	C_3H_4	C_4H_6	C_5H_8
	Aethin	Propin	Quartin	Pentin

Ungeradwerthige Alkoholradikale (Alkyle) Ra($=C_nH_{2m+1}$) erhalten die Endung *yl*. Säureradikalen Ra.CO giebt man die Endung *oyl*.

Die Endung *ol* wird meist Hydroxylderivaten von Kohlenwasserstoffen (Alkohole, Phenole) gegeben.

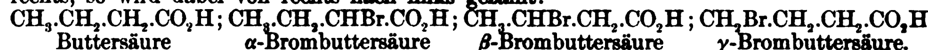
Die Endung *on* bezeichnet Ketone. Alkoholbasen erhalten die Endung *in*; Säureamide die Endung *id*.

Aether, Ester. Hängt ein Alkoholrest C_nH_mO an nicht oxydirtem Kohlenstoff, so heisst das Produkt: Aether. $CH_3.O.CH_3$ Dimethyläther; — $C_6H_5.OCH_3$ Methylphenyläther. Ist der Rest C_nH_mO aber an CO gebunden, so heisst das Produkt: Ester. Letztere entstehen also durch Vertretung von Wasserstoff im Carboxyl durch Alkyle:



$CH_3.CO_2.CH_3$ — Methyl-Essigester.

Bei den Substitutionsprodukten der Säuren bezeichnet man die vom Haloïd eingenommenen Stellen mit α, β, γ etc. Schreibt man das Carboxyl ans Ende der Formel rechts, so wird dabei von rechts nach links gezählt:



$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$;	$CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$;	$CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$;	$CH_2Br.CH_2.CH_2.CO_2H$
Buttersäure	α-Brombuttersäure	β-Brombuttersäure	γ-Brombuttersäure.

Abkürzungen bei aromatischen Verbindungen: m = Meta; o = Ortho; p = Para; s = symmetrisch; a = unsymmetrisch; v = benachbart.

Litteratur.

Ausführliche Werke über organische Chemie.

CH. GERHARDT, *Traité de chimie organique.* 4 Bände. Paris 1853—1856.

L. GMELIN, *Handbuch der organischen Chemie.* 4 Bände (der 4. Band in drei Abtheilungen). Heidelberg 1848—1870. Dazu zwei Supplement-Bände (Verbindungen mit C_1—C_6). Heidelberg 1867—1868.

H. KOLBE, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie.* 3 Bände (der 3. Band in zwei Abtheilungen). Braunschweig, 1854—1876. — 2. Auflage: 1. Band 1880.

Unvollendete Werke.

E. ERLENMEYER, *Lehrbuch der organischen Chemie.* Liefrg. 1—2. Heidelberg und Leipzig, 1867—1868.

A. KEKULÉ, *Lehrbuch der organischen Chemie.* Erlangen. Band I (1861), II (1866), III (1. Lieferung 1867).

SPECIELLER THEIL.

Fettreihe.

A. Gesättigte Verbindungen.

In den **gesättigten** (wasserstoffreichsten) Verbindungen sind die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten.

I. Grenzkohlenwasserstoffe. C_nH_{2n+2}.

Vorkommen. Im amerikanischen Steinöl.

Bildung. 1. Aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$: a) durch Glühen mit Natronkalk oder mit BaO. $CH_3.CO_2H = CH_4 + CO_2$; b) bei der Elektrolyse: $2C_2H_4O_2 = C_2H_6 + 2CO_2 + H_2$. — 2. Aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ durch Glühen mit Baryt: $C_8H_{14}O_4 = C_6H_{14} + 2CO_2$. — 3. Aus den Alkoholjodüren $C_nH_{2n+1}J$: a) durch den Austausch von Jod gegen Wasserstoff: $CH_3J + H_2 = CH_4 + HJ$ oder $C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + 2J$; b) durch Jodentziehung mittelst Silber oder Natrium: $2C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$; wendet man hierbei verschiedene Jodüre an, so entstehen die sogenannten „gemischten Radikale“: $C_4H_9J + C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_4H_9C_2H_5$ ($= C_6H_{14}$ *Aethylbutyl*; Würtz, *A. ch.* [3] 44, 275). — 4. Aus den Metallradikalen: a) durch Wasser: $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_6 + ZnO$; b) durch ein Alkoholjodür: $Zn(CH_3)_2 + 2C_4H_9J = 2C_4H_9CH_3 + ZnJ_2$. — 5. Bei der trocknen Destillation von Torf, Steinkohlen u. dgl. — 6. Beim Auflösen von Gusseisen und Stahl in Säuren entstehen gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} (Cloez, *Bl.* 30, 174; 32, 405).

Die Grenzkohlenwasserstoffe zeichnen sich durch grofse Indifferenz aus. Sie gehen direkt keine Verbindungen ein. Von Säuren und Alkalien werden sie, in der Kälte, nicht angegriffen. Nur Chlor wirkt ein, indem es den Wasserstoff in ihnen substituirt.

Methan, (Sumpfgas), CH_4.

Vorkommen und *Bildung.* Strömt an mehreren Orten (Nordamerika, Persien, Italien) aus der Erde aus, besonders in der Umgebung des kaspischen Meeres. — Es bildet sich bei der Fäulniss organischer Stoffe unter Wasser und entweicht in Blasen, wenn der Schlamm stehender Gewässer aufgerüttelt wird. Ein solches Gas hält aufserdem Kohlensäure und etwas Stickstoff. Gröfsere Ansammlungen desselben bewirken die Entstehung von Schlammvulkanen (in Modena, Parma, Sicilien). Das Gas eines Schlammvulkans in der Krim bestand nach Bunsen (*Gas. Meth.* S. 157) aus fast chemisch reinem Sumpfgase. Von derselben Zusammensetzung ist das brennbare Gas in den Steinkohlengruben (schlagende Wetter). — Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen u. dgl. entsteht ein an Methan reiches Gas (gewöhnliches Steinkohlengas hält etwa 40 Volumproc. CH_4). — Das Knistersalz in Wiliczka entwickelt beim Auflösen in Wasser nahezu reines Sumpfgas (Bunsen). Pebal fand (*A.* 118, 27) in einem Gase, das aus einem Spalte im Steinsalze von Wiliczka entwich, nach Abzug der beigemengten Luft, $CH_4 = 53$, $N = 44$ und $CO_2 = 3$ Volumproc.

Sumpfgas bildet sich: wenn ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf (oder Schwefelwasserstoff) über rothglühendes Eisen geleitet wird (Berthelot, *A. ch.* [3] 53, 69); beim Erhitzen von CS_2 mit PH_4J auf 120—140° (Jahn, *B.* 13, 127); beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff (Brodie, *A.* 169, 270).

Darstellung. Man glüht ein Gemenge von 2 Thln. essigsaurem Natrium, 2 Thln. Aetzkali und 3 Thln. Aetzkalk (DUMAS). — BUNSEN (*Gas. Meth.*, 158) glüht essigsaures Kalium mit Aetzkali. — Essigsaures Natrium und ein Gemenge gleicher Volume calcinirter Soda und pulverigen Kalkhydrates wird geglüht (SCHORLEMMER, *Chem. N.*, 29,7). — Mit Wasser befeuchtetes Zinkkupfer entwickelt beim Erwärmen mit Jodmethyl Sumpfgas (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 455 u. 975). Zu diesem Zwecke wird Zinkblech in schwache Kupfervitriollösung getaucht, nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und zuletzt durch gelindes Erwärmen im Kohlensäurestrome getrocknet.

Das Sumpfgas ist farb- und geruchlos. Spec. Gew. = 0,559. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 5,4 Vol.; Alkohol löst die 10fache Menge. Es brennt mit blasser Flamme. Mit Luft bildet es ein explosives Gemenge. Phosphor- und Antimonpentachlorid, so wie ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Trocknes Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im Sonnenlicht tritt nach einiger Zeit heftige Explosion ein. Im diffusen Tageslicht bewirkt Chlor eine Vertretung des Wasserstoffes.

Aethan (Aethylwasserstoff, Dimethyl) $C_2H_6 = CH_3.CH_3$.

Vorkommen. Im rohen Petroleum gelöst. Aus dem Delamater „Gasbrunnen" bei Pittsburg (Pensylvanien) entweicht C_2H_6, gemengt mit wenig CO und CO_2. Das Gas dient zum Eisenschmelzen, Beleuchten u. s. w. (L. SMITH, *A. ch.* [5] 8, 566).

Bildung: a) Durch Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze $2\,CH_3.CO_2H = (CH_3)_2 + 2\,CO_2 + H_2$. Hierbei entweicht am positiven Pol ein Gemenge von Kohlensäure und Aethan; b) durch Erhitzen von Cyanäthyl mit Kalium; c) aus Jodmethyl und Zink oder Natrium (WANKLYN, BUCKEISEN, *A.* 116, 329); d) aus Zinkäthyl und Wasser oder Jodäthyl, Zink und Wasser bei 180°; e) durch Erwärmen von überschüssigem Baryumhyperoxyd mit Essigsäureanhydrid und Sand: $2\,(CH_3.CO)_2O + BaO_2 = (CH_3)_2 + 2\,CO_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.*, 1865, 703). So wird ein stark verunreinigtes Aethan erhalten (DARLING, *A.*, 150, 216).

Darstellung. Nach d) (durch tropfenweises Uebergiefsen von gekühltem Zinkäthyl mit Wasser); aus Jodäthyl, Zinkkupfer und Alkohol (*B.*, 6, 203) s. CH_4. Wasser, anstatt Alkohol angewendet, bewirkt eine leichtere Zersetzung, liefert aber ein durch etwas Wasserstoff verunreinigtes Aethan. — Aus Jodäthyl, Alkohol und Zinkstaub (SABANEJEW, *B.*, 6, 1810).

Farb- und geruchloses Gas, wird bei + 4° und 46 Atmosphären Druck flüssig (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Spec. Gew. = 1,036. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 9,45 Vol. (SCHICKENDANTZ, *A.* 109, 116). Brennt mit blasser Flamme. Chlor liefert damit Chloräthyl und gechlortes Chloräthyl (SCHORLEMMER, *A.*, 131, 76; 132, 234; — DARLING).

Propan $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$.

Vorkommen. Im rohen Petroleum.

Bildung und *Darstellung.* Aus Isopropyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure (SCHORLEMMER, *A.*, 150, 209). $CH_3.CHJ.CH_3 + H_2 = CH_3.CH_2.CH_3 + HJ$.

Gas, unter — 17° flüssig. Durch direkte Einwirkung von Chlor können nur 6 Atome Wasserstoff darin vertreten werden. Zunächst entsteht $CH_3.CH_2.CH_2Cl$.

Butan C_4H_{10}.

Durch Einführen von CH_3 an die Stelle von H im Propan C_3H_8 erhält man zwei Butane, je nachdem das Methyl sich an ein äufseres oder an das mittlere Kohlenstoffatom anlagert. Im ersten Falle entsteht ein primärer (oder normaler), im letzteren ein secundärer Kohlenwasserstoff.

1. **Primäres Butan,** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$. (Diäthyl, Methylpropyl).

Vorkommen. Im rohen Petroleum.

Bildung. Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Zink auf 150° (FRANKLAND; SCHÖYEN, *A.*, 130, 233).

Darstellung. Aus Jodäthyl und Natriumamalgam (LÖWIG, *J.*, 1860, 397).

Farbloses Gas, bei + 1° flüssig (BUTLEROW, *Z.*, 1867, 363). Spec. Gew. = 2,046 (Luft = 1), im flüssigen Zustande = 0,60 bei 0° (RONALDS, *J.* 1865, 507). 1 Vol. absoluter Alkohol absorbirt bei 14,2° und 744,8 mm 18,13 Vol. Butan. In Wasser unlöslich. Giebt mit Chlor C_4H_9Cl (PELOUZE, CAHOURS).

2. **Secundäres Butan,** (Isobutan, Trimethylformen, Trimethylmethan) $(CH_3)_3.CH$.

Bildung und *Darstellung.* Tertiäres Butyljodür wird allmählich auf mit Wasser überdecktes Zink gegossen. $2\,C(CH_3)_3J + Zn_2 + H_2O = 2\,C(CH_3)_3H + ZnJ_2 + ZnO$.

Gas; wird erst bei — 17° flüssig, giebt mit Chlor tertiäres Chlorid $C(CH_3)_3Cl$. (BUTLEROW, *A.* 144, 10).

Pentan C_5H_{12}. Drei Formen möglich; vom normalen Butan lassen sich zwei, vom secundären Butan ein drittes Pentan ableiten.

1. **Primäres** *(normales)* **Pentan,** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$.

Vorkommen. Im Petroleum, im Theeröl aus Boghead-Cannelkohle.

Flüssig, siedet bei 37°; spec. Gew. = 0,6263 (17°). Giebt mit Chlor: $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ und $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ (SCHORLEMMER, *Org. Chem.* 1871, 199).

2. **Secundäres Pentan,** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im Petroleum.

Bildung. Neben Homologen und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} bei der Einwirkung von Chlorzink auf Fuselöl (Gährungs-Amylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$).

Darstellung. Aus Jodamyl, Zink und Wasser bei 140°. — Aus den rohen Amylen kann es, durch Zusatz von Brom, abgeschieden werden.

Flüssig, siedet bei 30°, wird beim 24° nicht fest. Spec. Gew. = 0,6385 (bei 14°). (FRANKLAND, *A.* 74, 56). — Liefert beim Behandeln mit Chlor Tetrachlorpentan $C_5H_8Cl_4$, das nicht unzersetzt bei 240° siedet und mit alkoholischem Kali in HCl und $C_5H_7Cl_3$ (Siedep.: 200°) zerfällt. (BAUER, *J.* 1860, 405).

3. **Tertiäres Pentan,** (Tetramethylmethan). $C(CH_3)_4$.

Bildung. Aus tertiärem Jodbutyl und Zinkmethyl. $2(CH_3)_3CJ + Zn(CH_3)_2 = 2C(CH_3)_4 + ZnJ_2$. (LWOW, *Z.* 1870, 520); aus Acetonchlorid $(CH_3)_2.CCl_2$ und Zinkmethyl. (LWOW, *Z.* 1871, 257).

Flüssig, siedet bei 9,5°, erstarrt bei —20° zu salmiakähnlichen Krystallen.

In einem normalen Kohlenwasserstoff ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen, in einem secundären mit drei, in einem tertiären mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.

Hexan. C_6H_{14}. — Fünf Formen möglich: eine normale, drei secundäre, eine tertiäre.

Normales Hexan, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$.

Vorkommen. Im Petroleum. (Hauptbestandtheil des flüchtigsten *Petroleumäthers. Gasolin, Canadol*).

Bildung. a) Aus Hexyljodür $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zink und Alkohol (ERLENMEYER, *J.* 1863, 521); — b) aus Jodpropyl und Natrium: $2CH_3.CH_2.CH_2J + 2Na = 2NaJ + CH_3(CH_2)_4.CH_3$; — c) bei der Destillation von Korksäure mit Baryumoxyd: $C_8H_{14}O_4 + 2BaO = C_6H_{14} + 2BaCO_3$; — d) durch Erhitzen von Benzol mit überschüssigem, concentrirten Jodwasserstoff auf 280°: $C_6H_6 + 8HJ = C_6H_{14} + 8J$ (BERTHELOT, *J.* 1867, 345. — So entsteht nur C_6H_{12}. WREDEN, *A.* 187, 163).

Flüssig, siedet bei 71,5° (SCHORLEMMER); 68,4—68,8° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 184); spec. Gew. = 0,6630 (bei 17°). Chromylchlorid $Cr_2O_2Cl_2$ erzeugt eine Säure und eine bei 145—150° siedende Flüssigkeit $C_6H_{11}ClO$, die ammoniakalische Silberlösung reducirt, sich aber nicht mit Natriumbisulfit verbindet und durch Kalilauge nicht zerstört wird (ETARD, *B.* 10, 236). — Aus Hexan und Brom entsteht sofort $C_6H_{12}Br_2$ (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 411). Durch überschüssiges Brom erhält man, bei 120—125°, wesentlich krystallisirtes $C_6H_4Br_8$, neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_8Br_6$; bei 130—140° entsteht krystallisirtes C_6Br_6 (WAHL, *B.* 10, 402, 1234). Brom in siedendes Hexan getröpfelt, erzeugt nur *secundäres Hexylbromid* $C_6H_{13}Br$ (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250).

Secundäre Hexane. 1. Diisopropyl *(Tetramethyläthan)* $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2$.

Bildung. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isopropyljodid (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184); durch überschüssigen Jodwasserstoff und Pinakon $(CH_3)_2.C(OH).C(OH).(CH_3)_2 + 4HJ = (CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2 + 2H_2O + J_4$ (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). — Bei einigen Reaktionen, welche die Bildung von *Normal-Hexan* voraussehen lassen, scheint — dem Siedepunkte der gebildeten Produkte nach — Diisopropyl zu entstehen: so beim Glühen von önanthsaurem Baryt $C_6H_{14} = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H - CO_2$. Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,668 (bei 0°) (RIGHE, *A. ch.* [5] 9, 432); — aus Diallyl $(CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2)$ und Jodwasserstoff. Siedep.: 60—65° (BERTHELOT, *Bl.* 9, 268); — aus Mannit und überschüssigem Jodwasserstoff (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 124). Siedep.: 58—62°. Mannit giebt mit Jodwasserstoff zunächst normales $C_6H_{13}J$, welches (s. oben) durch Wasserstoff in normales Hexan übergeht.

Diisopropyl ist flüssig; siedet bei 58°; spec. Gew. = 0,6701 (bei 17,5°) (SCHORLEMMER). Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure: Kohlensäure und Essigsäure.

2. Aethyl-Isobutyl $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Vorkommen. Im Petroleum (WARREN).

Bildung. Aus Jodäthyl und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *J.* 1855, 574) $CH_3.CH_2J + (CH_3)_2.CH.CH_2J + 2Na = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_3$.

Flüssig, siedet bei 62°; spec. Gew. 0,7011 (bei 0°) (WÜRTZ).

3. Das dritte (?) secundäre Hexan $(CH_3.CH_2)_2.CH.CH_3$ Methyldiäthylmethan entsteht aus dem Jodür des activen Amylalkohols durch Behandeln mit Jodmethyl und Natrium. Siedep.: 60°; inactiv (LE BEL, *Bl.* 25, 546).

Tertiäres Hexan. $(CH_3)_3.C(CH_2.CH_3)$ Trimethyläthylmethan.

Bildung. Aus tertiärem Butyljodür und Zinkäthyl.
Flüssig, siedet bei 43—48° (GORIAINOW, *A.* 165, 107).

Heptan C_7H_{16}. Neun Formen möglich (SCHORLEMMER, *A.* 136, 257).

Normales Heptan. $CH_3(CH_2)_5.CH_3$. *Vorkommen.* Im Petroleum.

Bildung. Durch Destillation von Azelaïnsäure mit Baryt $C_9H_{16}O_4 + 2BaO = C_7H_{16} + 2BaCO_3$. — Bei der Destillation des Terpentins von Pinus sabiniana (DOUGH, Californien) mit Wasser (THORPE, *A.* 198, 364).

Flüssig, siedet bei 98° (aus Steinöl); 100,5° (aus Azelaïnsäure); 98,4° (aus Pinus sabin.); spec. Gew. = 0,7085 bei 0° (WARREN); 0,7006 bei 0° und 0,68856 bei 14,9° (THORPE); 0,6840 bei 20,5° (aus Azelaïnsäure). Brechungsindex, Zähigkeit etc.: THORPE. — Brom, in siedendes Heptan getröpfelt, erzeugt secundäres *Heptylbromid* (SCHORLEMMER, *A.* 188, 253).

Secundäre Heptane. 1. Aethylisoamyl $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Bildung. Aus Jodäthyl und Isoamyljodid mit Natrium und ebenso aus den resp. Bromiden (GRIMSHAW, *A.* 166, 163).

Flüssig, siedet bei 90,5°; spec. Gew. = 0,6819 bei 18,5°. (WÜRTZ giebt den Siedep. = 88° und das spec. Gew. = 0,7069 bei 0°). Siedep.: 90,3° (cor.); spec. Gew. = 0,69691 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 216.

Offenbar kommt dasselbe Heptan im Petroleum vor und entsteht auch durch Elektrolyse eines Gemenges von essigsaurem und önanthsaurem Kali. Im letzteren Falle hätte *Normal-Heptan* gebildet werden müssen (SCHORLEMMER; WÜRTZ, *A.* 96, 372).

2. Triäthylmethan $(C_2H_5)_3CH$.

Bildung. Aus Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium $CH(OC_2H_5)_3 - 3O = CH(C_2H_5)_3$.

Flüssig, siedet bei 95—98°; spec. Gew. = 0,689 (bei 27°) (LADENBURG, *B.* 5, 752).

Tertiäres Heptan. Dimethyl-Diäthylmethan $(CH_3)_2.C.(C_2H_5)_2$.

Bildung. Aus Acetonchlorid und Zinkäthyl $(CH_3)_2.CCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (CH_3)_2.C(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$.

Flüssig, siedet bei 86—87°; spec. Gew. = 0,7111 bei 0° (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 142, 310).

Octan C_8H_{18}. Achtzehn Formen möglich.

Normales Octan. *Vorkommen.* Im Petroleum. (Käufliches Ligroïn besteht wesentlich aus C_7H_{16} und C_8H_{18}).

Bildung. 1. Aus Sebacylsäure und Baryt. $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{18} + 2CO_2$ (RICHE, *A.* 117, 265); — 2. aus normalem Butyljodid mit Natrium. $2C_4H_9J + 2Na = C_8H_{18} + 2NaJ$ (SCHORLEMMER, *A.* 161, 280); — 3. aus dem Jodür des Methylhexylcarbinols mit Zink und Salzsäure. $CH_3.CHJ.C_6H_{13} + H_2 = CH_3.CH_2.C_6H_{13} + HJ$ (SCHORLEMMER, *A.* 147, 227 und 152, 152). — 4. Aus normalem Octyljodid mit Natriumamalgam (ZINCKE, *A.* 152, 15).

Flüssig, siedet bei 124°; spec. Gew. = 0,7083 bei 12,5° (*A.* 147, 227); 0,7032 bei 17° (*A.* 161, 281). Siedep.: 125,46° (cor.); spec. Gew. = 0,71883 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 217.

Secundäres Octan. Diisobutyl $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Bildung. Aus Isobutyljodid und Natrium (WÜRTZ, *A.* 96, 365). — Aus Isoamyljodid und Isopropyljodid mit Natrium $(CH_3)_2.CHJ + (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J + Na_2 = C_8H_{18} + 2NaJ$ (SCHORLEMMER, *A.* 144, 188). — Durch Elektrolyse von valeriansaurem Kali $2(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H = C_8H_{18} + 2CO_2 + 2H$ (KOLBE, *A.* 69, 261).

Flüssig, siedet bei 108,5°; spec. Gew. = 0,7135 bei 0° (KOPP, *A.* 95, 336); 0,7088 bei 0° (WILLIAMS, *Soc.* 35, 125); 0,694 bei 18° (KOLBE); 0,6980 (bei 16, 5° SCHORLEMMER); 0,686 bei 30°; 0,669 bei 50°; 0,626 bei 100° (W.). Siedep.: 108,53° (cor.); spec. Gew. = 0,71110 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 219. — Giebt mit Chromsäure: Essigsäure und Kohlensäure. — Beim Chloriren entstehen ein primäres und ein secundäres Chlorid $C_8H_{17}Cl$ (CARLETON, *B.* 10, 908).

In den höheren Reihen wächst die Zahl der Isomeren sehr bedeutend. Für C_9H_{20} sind 20, für $C_{10}H_{22}$ 75 und für $C_{13}H_{28}$ sogar 357 Formen möglich (CAYLEY, *B.* 8, 1056; SCHIFF, *B.* 8, 1542).

Nonan C_9H_{20}. 1. Das im Petroleum vorkommende Nonan ist wahrscheinlich das normale. Siedep.: 150,8°. (Käufliches Petroleum-Brennöl, Kerosene, hält C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$).

2. Isobutylisoamyl $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Bildung. Aus Isoamyljodid und Isobutyljodid mit Natrium.

Siedep.: 132°; spec. Gew. = 0,7247 bei 0° (WÜRTZ, *J.* 1855, 575).

3. Dimethyl-Diisopropylmethan (?) $(CH_3)_2.C[CH(CH_3)_2]_2$ erhielt SILVA (*B.* 5, 984) aus Isopropyljodid und Natriumamalgam bei 140°. — Siedep.: 130°.

Decan $C_{10}H_{22}$. 1. Im Petroleum. Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,757 bei 16°.

2. Diisoamyl $(C_5H_{11})_2$ entsteht aus Isoamyljodid (WÜRTZ), (oder $C_5H_{11}Br$ GRIMSHAW, *B.* 10, 1602) und Natrium bei 140—150° oder durch Elektrolyse von capronsaurem Alkali (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 265). Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,7413 bei 0° (W.); Siedep.: 168° bei 751 mm (GRIMSHAW).

3. Isobutylhexyl $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_6.CH_3$. Durch Elektrolyse eines Gemenges von valerian- und önanthsaurem Alkali (WÜRTZ, *J.* 1855, 575). Siedep.: 150—160°.

Ein bei 155—162° siedendes (mit 1 wahrscheinlich identisches) Nonan entsteht aus Terpentinöl ($C_{10}H_{16}$) und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 275° (BERTHELOT, *J.* 1869, 332).

4. Im Steinkohlentheeröl, neben Cumol u. s. w. Siedep.: 171°; spec. Gew. = 0,7562 bei 15° (JACOBSEN, *A.* 184, 202).

Von den höheren Homologen sind noch synthetisch dargestellt:

Normales Dihexyl $C_{12}H_{26} = (C_6H_{13})_2$ aus β Hexyljodür mit Zink und Salzsäure (neben Hexan) oder durch Elektrolyse von önanthsaurem Alkali (SCHORLEMMER, *A.* 161, 277). Siedep.: 201°; spec. Gew. = 0,7738 bei 17°.

Es sind 355 isomere Carbüre $C_{12}H_{26}$ und 802 isomere $C_{13}H_{28}$ theoretisch möglich (CAYLEY; HERMANN, *B.* 13, 792).

Carbür $C_{13}H_{28}$ (oder wohl eher $C_{13}H_{26}$?).

Bildung. Beim Erhitzen von Fluoren $C_{13}H_{10}$ mit höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 7, 510). Siedep.: 240°.

Carbür $C_{14}H_{30}$ (oder richtiger $C_{14}H_{28}$?).

Bildung. Beim Erhitzen von Anthracen $C_{14}H_{10}$ mit (100 Thl.) höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, *Bl.* 8, 239). Siedep.: 240°.

Normales Dioctyl $C_{16}H_{34} = (C_8H_{17})_2$.

Bildung. Aus normalem Octyljodür mit Natrium (ZINCKE, *A.* 152, 15). — Bei der Destillation von Quecksilberdioctyl $Hg(C_8H_{17})_2 = (C_8H_{17})_2 + Hg$. (EICHLER, *B.* 12, 1882).

Perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 21° und siedet bei 278° (Z.). Spec. Gew. = 0,7438 bei 15° (E.).

	1.		2. (3.)		4.		5.		6. (7.)		8.		9.
	Sdp.	Sp. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Sp. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.
C_3H_8	—	—	—25—30°)[3]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	—	—	0°	0,624 (bei —1°)[3]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	30°	0,628 (18°)	30,2°	—	—	—	—	—	—	—	30—40°	—	—
C_5H_{12}	—	—	37°	—	35—37°	—	32—35°	0,626 (14°)	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	—	—	61,3°	0,676 (0°)	—	—	—	—	60—64°	—	—	—	—
C_6H_{14}	68°	0,669 (18°)	68,5°	0,689 (0°)	67—68°	0,6641 (14°)	68—70°	0,667 (13°)	75°	—	68°	0,6745 (18°)	—
C_7H_{16}	—	—	90,4°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{16}	93°	0,699 (16°)	98°	0,7085 (0°)	97—99°	0,6915 (18°)	96—98°	0,693 (12°)	95—100°)[6]	—	—	—	—
C_8H_{18}	117°	0,726 (15°)	119,5°	—	—	—	118—120°	0,723 (13°)	115—118°	0,728 (0°)	119°	0,6945 (18°)	—
C_8H_{18}	—	—	127,6°	—	122—125°	0,7207 (15,5°)	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{20}	137°	0,741	150,8°	—	147—148°	0,7279 (13,5°)	138—140°	0,744 (13°)	134—137°	—	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	161°	0,757 (16°)	—	—	166—168°	0,7394 (13,5°)	158—160°	0,758 (14°)	155—157°	0,753 (0°)	159°	0,7365 (18°)	155—160°
$C_{11}H_{24}$	181°	0,766	—	—	—	—	176—178°	0,770 (14°)	180—185°)[6]	—	—	—	178—180°
$C_{12}H_{26}$	199°	0,778 (20°)	195,8°	0,782 (0°)	193—195°	—	200°	0,784 (14°)	—	—	202°	0,7568 (18°)	195—198°
$C_{13}H_{28}$	219°	0,796 (17°)	216,2°	0,791 (0°)	212—215°	—	—	—	—	—	—	—	215—220°
$C_{14}H_{30}$	238°	0,809 (20°)	—	—	230—235°	—	—	—	—	—	—	—	234—238°
$C_{15}H_{32}$	260°	0,825 (19°)	—	—	252—255°	—	—	—	—	—	—	—	258°
$C_{16}H_{34}$	280°	—	—	—	273—276°	—	280°	0,846 (13°)	—	—	—	—	276—280°

Grenzkohlenwasserstoffe entstehen häufig bei Zersetzungen in höherer Temperatur (s. Tab. S. 88): durch Erhitzen von Paraffin in geschlossenen Röhren (4. THORPE, YOUNG, *A.* 165, 1); — Erhitzen roher Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf (5. CAHOURS, *B.* 8, 981); — Destillation des schwammigen Rückstandes von der Darstellung des Oenanthols (6. AMATO, *J.* 1872, 352); — aus Amylalkohol und Zinkchlorid, neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} (7. WÜRTZ, *A.* 128, 225). Wir fügen hinzu die aus Petroleum (1. CAHOURS, PELOUZE, *A. ch.* [4] 1, 5; 2. WARREN, *Z.* 1865, 668; *J.* 1868, 330; — WARREN, STORER, *Z.* 1868, 228; 3. LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185), und aus den Destillationsprodukten der Bogheadkohle (8. WILLIAMS, *A.* 102, 126; 108, 384; 125, 106; 126, 103), und Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 103) erhaltenen, sowie beim Lösen von Spiegeleisen in Säuren (neben C_nH_{2n}) (9. CLOËZ, *Bl.* 30, 174), gebildeten Carbüre.

Paraffin, Solaröl, werden durch Destillation von Braunkohle (auch Torf, Bogheadkohle u. a.) gewonnen. Der rohe Theer wird rectificirt, wobei zunächst Oele übergehen und dann Paraffin. Die Oele werden durch Aetznatron von Kreosot befreit, mit Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und hierauf rectificirt. Es geht zunächst Benzin über (spec. Gew. 0,77—0,79), dann Solaröl (Brennöl, spec. Gew. 0,825—0,830), hierauf schweres Oel (Schmieröl) und zuletzt Paraffin. Das Rohparaffin wird mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und dann destillirt, um noch flüchtiges Oel abzuscheiden. Das in der Kälte erstarrte Destillat wird gepresst, dann wiederholt mit Benzin zusammengeschmolzen, gepresst und endlich durch Thierkohle entfärbt. Das in den schweren Oelen enthaltene Paraffin kann daraus durch starkes Abkühlen gewonnen werden.

Der *Ozokerit* in Galizien, Rumänien, auf der Insel Tschelekän an der Ostküste des Kaspimeeres und auf der Insel Swjatoi bei Baku (hier Nefte-gil genannt), ist ein fast reines Paraffin. Es wird destillirt und hierbei noch einiges Oel erhalten, oder man bleicht es direkt *(Ceresin)*.

Einige natürliche Erdöle halten ansehnliche Mengen Paraffin. Das Rangoon-Oel (Birma) hält 6% Paraffin und 41% Leuchtöle.

Paraffin besteht aus einem Gemisch sehr kohlenstoffreicher Homologen des Methans. Es zeichnet sich durch eine hohe Indifferenz aus: selbst rauchende Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf (parum affinis). Chlor wirkt erst in höherer Temperatur ein. Durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol werden Antheile erhalten, deren Schmelzpunkte zwischen 45 und 65° liegen. Die Analysen lassen nicht über die Formel entscheiden:

Berechnet für

	$C_{21}H_{44}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{27}H_{56}$	Mittel der Analysen
C	85,13	85,21	85,26	85,15
H	14,87	14,79	14,74	14,85
	100,00	100,00	100,00	100,00

(ANDERSON, *J.* 1857, 480).

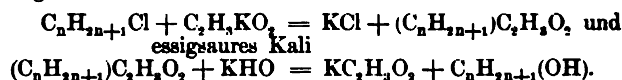
Das Paraffin des Handels enthält meist etwa 1% Sauerstoff, der ihm durch Erhitzen mit Natrium im Rohr entzogen werden kann. Der im Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins schmilzt bei 37° und enthält $C_{20}H_{42}$, neben anderen Kohlenwasserstoffen. Durch Erhitzen mit PCl_5 kann daraus ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ dargestellt werden (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69).

Durch Behandeln von erhitztem Paraffin mit Chlor erhielt BOLLEY (*A.* 106, 230) Körper, welche etwa den Formeln $C_{25}H_{46}Cl_6$ bis $C_{25}H_{37}Cl_{15}$ entsprachen. — GILL und MEUSEL (*Z.* 1865, 65) oxydirten Paraffin mit Chromsäure und mit verd. Salpetersäure, und erhielten *Cerotinsäure* $C_{27}H_{54}O_2$, Essigsäure, Bernsteinsäure u. s. w. — Durch Salpeterschwefelsäure entsteht aus Paraffin die *Paraffinsäure* $C_{12}H_{26}NO_5$(?) ein bei —10° erstarrendes Oel, vom spec. Gew. = 1,14 bei 14°, deren Salze amorph sind (CHAMPION, PELLET, *J.* 1872, 352). Mit rauchender Salpetersäure liefert Paraffin Bernsteinsäure, Paraffinsäure $C_{24}H_{48}O_2$, aber keine Cerotinsäure (POUCHET, *Bl.* 23, 111). Das Paraffin hält also wenigstens 24—27 Atome Kohlenstoff.

Durch längeres Erhitzen auf 150°, an der Luft, färbt sich Paraffin braun, unter Sauerstoff-Absorption (BOLLEY, TUCHSCHMID, *Z.* 1868, 500). In verschlossenen Gefäſsen einer hohen Temperatur ausgesetzt, spaltet sich Paraffin, unter Abgabe von wenig Gasen, in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}(C_5H_{10} bis $C_{11}H_{22}$) und C_nH_{2n+2}(C_5H_{12} bis $C_{11}H_{24}$) und noch höhere, feste, nicht unzersetzt flüchtige Homologe (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 1). — Verhalten des Paraffins: FILIPPUZZI, *J.* 1855, 630. — Steinöl und Paraffin in Lava: SILVESTRI, *B.* 10, 293.

II. Alkohole. $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n+1}(OH)$.

Als *Alkohole* bezeichnet man Hydroxyl(HO)-Derivate der Kohlenwasserstoffe. Es sind gröfstentheils unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren Löslichkeit im Wasser, mit steigendem Kohlenstoffgehalte, abnimmt. Sie entstehen, indem man die Chlorderivate der Grenzkohlenwasserstoffe mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. $C_nH_{2n+1}Cl + H_2O = C_nH_{2n+1}.OH = HCl$. Bei wenig Wasser würde die freiwerdende Salzsäure eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne bewirken: $C_nH_{2n+1}.OH + HCl = C_nH_{2n+1}Cl + H_2O$, d. h. ein Theil des Chlorides bliebe unverändert. Man verhindert die Wirkung der Salzsäure durch einen Zusatz von Base zum Wasser, oder man stellt zunächst den Aether einer sauerstoffhaltigen Säure dar, und zerlegt denselben durch Behandeln mit Alkali, unter gewöhnlichem Druck:



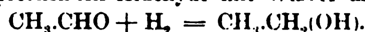
$$C_nH_{2n+1}Cl + \underset{\text{essigsaures Kali}}{C_2H_3KO_2} = KCl + (C_nH_{2n+1})C_2H_3O_2 \text{ und}$$

$$(C_nH_{2n+1})C_2H_3O_2 + KHO = KC_2H_3O_2 + C_nH_{2n+1}(OH).$$

Die Alkohole erinnern, in ihrem Verhalten, an die Basen der Mineralchemie. Wie diese verbinden sich die Alkohole direkt mit Säuren, aber die Bildung dieser Verbindungen — zusammengesetzte Aether genannt — erfolgt für gewöhnlich nicht quantitativ, durch die ganze Masse beider Componenten. In den zusammengesetzten Aethern sind die Eigenschaften der (unorganischen) Säuren meist verdeckt: in dem salzsauren Aethyläther wird z. B. durch Silberlösung kein Chlorsilber gefällt, die Kohlensäure-Aether brausen nicht mit Säuren. Trotz dieser scheinbaren Beständigkeit können aber die zusammengesetzten Aether schon durch Wasser in ihre Bestandtheile gespalten werden.

In den Alkoholen kann der Wasserstoff des Hydroxyls auch durch Metalle vertreten werden, doch gelingt eine derartige Substitution direkt nur durch stark elektropositive Metalle wie Kalium oder Natrium. Die gebildeten Metallderivate werden durch Wasser zersetzt.

Je nachdem das Hydroxyl an ein zweifach-, einfach- oder gar nicht hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man die Alkohole als primäre, secundäre und tertiäre. Erstere halten also die Gruppe $R.CH_2.OH$ (wo R ein beliebiges Kohlenwasserstoffradikal bedeutet) und gehen bei der Oxydation in eine Säure mit gleichem Kohlengehalte über: $R.CH_2.OH + O_2 = R.CO.OH + H_2O$. Sie entstehen durch Behandeln der entsprechenden Aldehyde mit Wasser und Natriumamalgam:



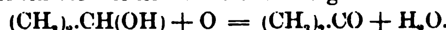
$$CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2(OH).$$

Die secundären Alkohole $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}\!\!>\!CH.(OH)$ entstehen durch Wasserstoffanlagerung (vermittelst Wasser und Natriumamalgam) an Ketone.



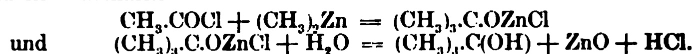
$$(CH_3)_2.CO + H_2 = (CH_3)_2.CH(OH).$$

Bei der Oxydation werden sie wieder in Ketone übergeführt:



$$(CH_3)_2.CH(OH) + O = (CH_3)_2.CO + H_2O.$$

Die tertiären Alkohole $(RR_1R_{11}).C(OH)$ entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden und Zinkradikalen

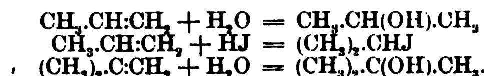


$$CH_3.COCl + (CH_3)_2Zn = (CH_3)_3.C.OZnCl$$

$$\text{und} \quad (CH_3)_3.C.OZnCl + H_2O = (CH_3)_3.C(OH) + ZnO + HCl.$$

Bei der Oxydation liefern tertiäre Alkohole kein Produkt mit gleichem Kohlenstoffgehalt, wie primäre und secundäre Alkohole, sondern sie geben Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen als sie selbst im Molekül besitzen. — Tertiäre Alkohole unterscheiden sich auch dadurch von den primären und secundären Alkoholen, dass sie sich nicht mit Baryt verbinden (MENSCHUTKIN, Ж. 10, 368).

Secundäre und tertiäre Alkohole, sowie deren Aether, werden ferner gebildet durch direkte Anlagerung von Wasser, resp. Säuren, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Je nachdem hierbei das Hydroxyl (oder der Säurerest) an freien Kohlenstoff oder an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom tritt, resultirt ein tertiärer oder secundärer Alkohol (resp. deren Aether).



$$CH_3.CH:CH_2 + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_3$$

$$CH_3.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2.CHJ$$

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_3.$$

Von den isomeren Alkoholen besitzen die primären Alkohole den höchsten, die tertiären stets den niedersten Siedepunkt. Dasselbe gilt für die correspondirenden Aether der isomeren Alkohole.

Secundäre und tertiäre Alkohole sind weniger beständig als primäre. Bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien, besonders von Säuren, zerfallen sie viel leichter in Wasser und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Nomenklatur der Alkohole. Bezeichnet man den Holzgeist $CH_3.OH$ als **Carbinol**, so ist Weingeist $CH_3.CH_2(OH)$ = Methylcarbinol, — Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2(OH)$ = Aethylcarbinol u. s. w.

Diagnose der Alkohole: s. S. 119.

Theorie der Alkohole: KOLBE, *A.* 132, 102.

Methylalkohol (Holzgeist) $CH_3.OH$.

Vorkommen. An Salicylsäure gebunden im Gaultheria-Oel.

Bildung. Bei der trocknen Destillation des Holzes und der Runkelrübenmelasse (VINCENT, *Bl.* 27, 148).

Darstellung. Der vom Theer abgegossene rohe Holzessig wird mit Kalk gekocht und der hierbei übergehende Holzgeist rectificirt und dann mit Wasser verdünnt. Dadurch werden ölige Beimengungen, Kohlenwasserstoffe u. s. w. gefällt. Der wässerige Holzgeist wird destillirt und über Kalk entwässert. Um ihm die letzten Beimengungen an Aceton und fremden Aethern zu entziehen, stellt man einen zusammengesetzten Aether dar, reinigt diesen durch Destillation und zerlegt ihn durch ein Alkali. Es resultirt ein wässeriger Holzgeist, der natürlich noch (über Kalk) zu entwässern ist. Man bereitet zu diesem Zweck zunächst *Oxalsäure-Methylester* und verseift denselben durch Kochen mit Wasser (WÖHLER, *A.* 81, 376) oder durch Ammoniak (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 7, 1494). Man zerlegt **benzoësauren Methylester** durch Digeriren mit einer Lösung von 1 Thl. Aetznatron in 3 Thle. Wasser und destillirt. (CARIUS, *A.* 110, 210). — 3 Thle. **Ameisensaures Methyl** werden mit 2 Thle. NaOH (in 6 Thle. Wasser gelöst) digerirt. (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1928).

Bestandtheile des rohen Holzgeistes (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1920): wenig Aldehyd, Dimethylacetal, Allylalkohol, Aceton, Methyläthylketon und höhere Acetone, aus denen durch Chlorzink Isoxylol und symmetrisches Dimethyläthylbenzol abgeschieden werden kann.

Quantitative Bestimmung des Holzgeistes. Zur Prüfung des käuflichen Holzgeistes lässt man 5 Ccm desselben langsam auf 30 g Jodphosphor tropfen (in der Minute 10 Tropfen). Dann erwärmt man am Rückflusskühler 5 Minuten lang im Wasserbade und destillirt das Jodmethyl ab. Das Destillat versetzt man mit Wasser bis zu 25 Ccm, schüttelt und bestimmt das Volumen des gebildeten Jodmethyls. 5 Ccm chemisch reinen über Natrium destillirten Holzgeistes geben 7,45 Ccm Jodmethyl, statt der theoretischen Menge 7,8 Ccm (KRELL, *B.* 6, 1310). GRODZKI und KRÄMER (*B.* 7, 1495; 9, 1928) ziehen es vor, nur 15 g PJ_3 anzuwenden, und, nach dem Zutropfen des Holzgeistes, 5 Ccm einer Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) zufließen zu lassen. Dann wird digerirt, destillirt u. s. w.

Methylacetal $C_2H_4(OCH_3)_2$, das im rohen Holzgeist vorkommt und bei 64° siedet, giebt mit PJ_3 auch Jodmethyl, verbindet sich aber nicht mit Anilin zu Dimethylanilin. Soll der Holzgeist zur Darstellung von Dimethylanilin dienen, so liefert die PJ_3-Probe, bei Gegenwart von Methylacetal, falsche (zu hohe) Resultate. (KRÄMER, GRODZKI).

Bestimmung von Aceton im Holzgeist. Die Gegenwart von Aceton wirkt sehr schädigend auf die Darstellung von Dimethylanilin. Zur Bestimmung desselben schüttelt man, in einem getheilten Mischcylinder, 10 Ccm Doppelt-Normalnatronlösung mit 1 Ccm Holzgeist und giebt, unter Schütteln, 5 Ccm Doppelt-Normaljodlösung hinzu, und später 10 Ccm absoluten Aether. Die Aetherschicht wird gemessen, ein aliquoter Theil derselben herausgenommen, auf einem Uhrglase verdunstet und das rückständige Jodoform gewogen. Das Gewicht des Jodoforms (auf die **ganze** Aetherschicht berechnet), mit 0,28 multiplicirt, giebt die in 1 Ccm Holzgeist enthaltene Menge Aceton an. Enthält der Holzgeist über 1% Aceton, so ist eine kleinere Menge (als 1 Ccm) davon anzuwenden. (KRÄMER, *B.* 13, 1002).

Zum Nachweise und Bestimmung von Holzgeist im **Weingeist**, wird das rohe Jodmethyl mit Anilin erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein Gemenge von Kochsalz, Kupfernitrat und Quarzsand in Anilinviolett übergeführt. Man löst das Produkt in Alkohol und schätzt durch colorimetrisches Vergleichen den Gehalt an reinem Holzgeist (RICHE, BARDY, *B.* 8, 697).

Dem Aethylalkohol in jeder Hinsicht analoge Flüssigkeit. Wirkt im verdünnten Zustande, innerlich eingenommen, berauschend, in concentrirtem Zustande giftig. Löst Fette, Oele, Salze u. s. w. in derselben Weise wie Weingeist und wird daher (in England) häufig an Stelle des Letzteren in der Industrie benutzt. Siedep.: 66,78° (REGNAULT) 64,8°; (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 33, 469); 65,75—66,25° (GRODZKI, KRÄMER); spec. Gew. = 0,8142 bei 0°; 0,7984 bei 15°, 0,796 bei 20°. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction ein.

Spec. Gew.,
J. 1872, 55.

Gewi...
zu Hou...

(DUCLAUX, A. ...

Bei der D...
Kohlenoxyd und ...
Bei der Einwir...
wasserstoffe C_nH...
Bei der Elekt...
Methylal CH_2(...
bindet sich b...
von CH_3ONa ...
230° siedende, ...

Verbind...
wassers. LiCl...
$MgCl_2.6CH_4O$ ...
zersetzt sich ...
A. 15, 10). — T...
J. 1876, 332) ...
MANN, A. 32...

Aethylalkohol ...

Vorkommen. ...
sich in den unre...
cerefolium (GUTZ...

Bildung. ...
kohol- und Essig...
J. 1869, 1007; 18...
in Kohlensäure (...
kleiner Menge bei ...
(BERTHELOT, J. 18...
entsteht Aethylsch...
$C_2H_4 + H_2SO_4 = C$...
P. 14, 282). — H...

Darstellung. ...
$= 2C_2H_6O + 2CO_2$ ...
Glycerin (PASTEUR, ...
264) und Fuselöl ...
brennerei wird ...
durch **Diastase** (aus ...
(die **Maische**) wird ...
von Milchsäure zu ver...
wird destillirt, wobei ...
Den Rohspiritus rectificirt ...
von der Hauptmenge des ...
sich als **Phlegma** im ...
mehr schweres Fuselöl bildet ...
im Weingeist entfernt man ...
geist geht bei der Destillation ...
geist von 90—96% Alkohol ...
des Rohsprit, der **Vorlauf**, ...

...sene Wasser wie oben geprüft (LIEBEN, *A.* 150, 94). Oder: die zu ...keit wird auf 40—50° erwärmt, 5—6 Tropfen 10 procentiger Kalilösung ...dann Jod in Jodkalium gelöst, bis zur Bräunung, welche durch wenig ...nt wird (HAGER, *Fr.* 9, 492).

...tzt die Flüssigkeit mit Chlorbenzoyl und zerstört den Ueberschuss davon ...Kalilauge. Es tritt der eigenthümliche Geruch des Benzoësäure-Aethyl- ...BERTHELOT, *Z.* 1871, 471).

...eis *von Weingeist im Holzgeist* erhitzt man Letzteren mit 4 Thln. ...ure. Es entweicht Aethylen, das man in Brom auffängt. Holzgeist liefert ...ständen Methyloxyd $(CH_3)_2O$, das in Wasser und kalter conc. H_2SO_4 ...(BERTHELOT, *B.* 2, 105; 8, 696). —

...oxydirt die über etwas Schwefelsäure abdestillirte Flüssigkeit mit Schwefel- ...umhypermanganat, entfärbt mit Natriumhyposulfit und fügt Fuchsinlösung ...nwart von Alkohol ist Aldehyd entstanden, welcher die Fuchsinlösung ...HE, BARDY, *Bl.* 26, 93).

...ive *Alkoholbestimmung*. Hat man es mit einem Gemenge von ...Wasser zu thun, so genügen die Angaben des Alkoholometers nach ...ler den Alkoholgehalt in Volumenprocenten angiebt.

...hes *Gewicht des wässrigen Alkohols.*

... bei 20° ... Wasser ... 4°	Gew.-Proc. an abs. Alk.	Sdep.
...78945	10	90,98
...81601	20	86,50
...84366	30	84,01
...86781	40	82,52
...89129	45	81,99
...91400	50	81,33
...93511	60	80,47
...95403	70	79,61
...96877	80	78,84
...98195	90	78,01
..., *Z.* 1865,	100	77,89
...03 u. 230).	(DUPRÉ, PAGE, *J.* 1869, 96).	

Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gw. bei 15°	Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gw. bei 15°
1	0,9985	35	0,9594
2	0,9970	40	0,9523
3	0,9956	45	0,9440
5	0,9929	50	0,9348
10	0,9867	60	0,9141
15	0,9812	70	0,8907
20	0,9763	80	0,8645
25	0,9711	90	0,8346
30	0,9657	100	0,7947

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 88).

...nwart gelöster Stoffe wird ein bestimmtes Volumen der alkoholhaltigen ...e Hälfte abdestillirt, das Destillat auf das ursprüngliche Volumen gebracht, ...Alkoholometer geprüft. — Bei Alkoholbestimmungen im Wein ist dem- ...Bindung der Essigsäure — vorher Kalk oder Natron zuzusetzen. Enthält das ...oniak, so muss es, nach Zusatz von verd. H_2SO_4, nochmals destillirt werden ...*ch.* [5] 9, 496).

...n bestimmt den Siedepunkt des alkoholischen Gemisches; — man ermittelt ...ngscoëfficient im Dilatometer; — GEISSLER's Vaporimeter giebt den ...durch die Tension der Dämpfe der siedenden Flüssigkeit an; — einen ...chstens 20% Alkohol erkennt man durch die Erhebung im Capillarrohr ...VALSON, *J.* 1867, 14); — man zählt die Tropfen beim Ausfließen von ...it aus feiner Oeffnung (DUCLAUX, *J.* 1870, 32 u. *B.* 7, 596).

...halt verschiedener Getränke (GLÄSNER, *J.* 1872, 1043):

...n	8,4—10,0	Tokayer	16,84
... geringere Sorte	7,8— 8,4	Xeres	20,96
...	10,5		
...	12,5		
...	2,9	Porter	4,2
...	4,0	Ale	8,9
...	15,0	Rum, Cognac	53,4—53,7
...	51,6	Whisky	54,3

...inke. **Rum** wird in West- und Ostindien durch Gährung von ...reitet; **Arrac** aus Reis (auf Java), **Cognac** (Franzbranntwein) ...Wein in Cognac (Frankreich). — Durch Destillation gegohrener ...: 1) **Kirschwasser** (badischer Schwarzwald, Schweiz), dessen ...ure herrührt, da man den Kirschensaft mit zerschlagenen, amyg- ...n gähren lässt; 2) **Slibowitz** aus Zwetschen. — **Genever** (Gin). ...bei der Rectification, Wachholderbeeren zugesetzt. — Beim Ab-

Alkohol, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es destillirt ein grünlichgelbes Oel über (Unterchlorigsäure-Aethyläther?), das sich am Lichte oder beim Erwärmen explosionsartig zersetzt. Bei dieser Zersetzung treten Aldehyd, HCl, $HClO_2$, Monochloracetal, wenig Dichloracetal u. a. Körper auf (SCHMIDT, GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 393). — Bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehen: Essigsäure, Glyoxal, Glyoxalsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Salpetrigäther. Salpetersaures Quecksilber bildet Knallquecksilber. — Concentrirte Schwefelsäure wirkt je nach Stärke, Quantität oder Temperatur ein und liefert Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Letzteres entsteht immer beim Behandeln des Weingeistes mit stark wasserentziehenden Mitteln. — Beim Erhitzen von Alkohol mit schwefliger Säure auf 200° werden: Aethylschwefelsäure, freie Schwefelsäure, Aether $(C_2H_5)_2O$, Mercaptan $C_2H_5(SH)$ und Schwefel gebildet (PAGLIANI, *J.* 1878, 518).

Verbindungen. $LiCl.4C_2H_6O$ (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 373).

Natrium löst sich in absolutem Alkohol unter Wasserstoffentwickelung. Aus der gesättigten, warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten $NaC_2H_5O.2C_2H_6O$. Die Verbindung verliert im Vacuum bei 180° allen Alkohol und hinterlässt amorphes Natrium-Alkoholat $Na.C_2H_5O$ (GEUTHER, *Z.* 1868, 378). WANKLYN (*A.* 150, 200) erhielt die Verbindung $NaC_2H_5O.3C_2H_6O$. Chlor wirkt auf Natriumalkoholat ein unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure (MALY, *Z.* 1869, 345). — Brom erzeugt mit freiem Natriumalkoholat NaC_2H_5O: Bromäthyl, Bromal, Essigäther, HBr und NaBr (BARTH, *B.* 9, 1456). Mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat entstehen: Bromäthyl, Essigäther, Bromessigäther $C_2H_5.C_2H_2BrO_2$, Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 150°) (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). — Jod erzeugt mit gewöhnlichem Natriumalkoholat wesentlich Jodmethylen CH_2J_2, neben wenig Jodoform (BUTLEROW, *A.* 107, 110).

Natriumäthylat C_2H_5ONa verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Propionsäure $C_3H_6O_2$. Wird CO bei 205° über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat geleitet, so entstehen: Normal-Buttersäure, Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, eine bei 250—260° siedende flüssige Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ — und ferner die Ketone $C_9H_{18}O$ und $C_{15}H_{24}O$. — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat und isovaleriansaurem Natrium bei 160° entstehen die flüssigen Säuren $C_7H_{14}O_2$ (Siedep.: 220°), $C_{11}H_{18}O_2$ (?) (Siedep.: 270—280°), $C_{13}H_{20}O_2$ (?) (Siedep.: 280—300°), $C_{23}H_{30}O_2$ (?) (Siedep.: über 360°), Mesitylensäure, — und die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O$ (?) (Siedep.: 200—210°), $C_{27}H_{46}O$ (?) (Sdp.: 240—260°), $C_{45}H_{66}O$ (?) (Sdp.: über 360°) (GEUTHER, *A.* 202, 305 u. 321).

$K.C_2H_5O$. Alkoholische Kalilösung färbt sich bald braun, infolge der Bildung von Aldehydharz. Alkoholisches Kali wirkt reducirend auf Nitrokörper, nach MAUMENÉ (*J.* 1878, 712), infolge eines Gehaltes an dihydrodedsaurem Kalium $K.C_4H_7O_4$ (?). Dieses Salz soll sich bei längerem Aufbewahren von alkoholischem Kali in dunklen, krystallinisch-körnigen Massen ausscheiden und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, farblos erhalten lassen.

$MgCl_2.6C_2H_6O$ (SIMON). — $Mg(NO_3)_2.6C_2H_6O$ (CHODNEW, *A.* 71, 256). — $CaCl_2.4C_2H_6O$ (CHODNEW). — $Ba(C_2H_5O)_2$. Fällt beim Kochen einer Lösung von Baryt BaO in absolutem Alkohol nieder. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten (BERTHELOT, *Z.* 1868, 352). —

$Zn(C_2H_5O)_2$. Bildet sich bei der Oxydation von Zinkäthyl an der Luft.

$AlJ_3.Al(C_2H_5O)_3$. *Bildung:* Beim Behandeln von Aluminium mit Aether und Jod (GLADSTONE, TRIBE, *J.* 1876, 329). — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in Jodäthyl und Thonerde. Destillirt man die Verbindung im Vacuum, so hinterbleibt eine gelblichweiße Masse $Al(C_2H_5O)_3$. Dieselbe schmilzt bei 115°, löst sich leicht in Alkohol, wird aber durch Wasser zersetzt. — $Tl(C_2H_5O)$. *Bildung:* Aus Thallium und absolutem Alkohol in Gegenwart von Sauerstoff (LAMY, *A. ch.* [4] 3, 373). — Flüssig, Spec. Gew. = 3,685. Wird durch Wasser zerlegt. Liefert beim Erhitzen mit Holzgeist auf 150° die entsprechende Methylverbindung $Tl(CH_3O)$. —

$SnCl_4.2C_2H_6O$. Krystalle (ROBIQUET, *J.* 1854, 560). Unzersetzt flüchtig. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol Chloräthyl und Aether $(C_2H_5)_2O$ (GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 454). — $TiCl_4.C_2H_6O$. Krystalle. Schmlzp.: 105—110°. Wird durch Wasser leicht zersetzt (DEMARÇAY, *B.* 8, 75).

$AsCl_3.C_2H_6O$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht unzersetzt bei 148°. Wird durch Feuchtigkeit rasch zerlegt (LUYNES, *A.* 116, 368). — $SbCl_5.C_2H_6O$. Nadeln. Schmlzp.: 66° (WILLIAMS, *J.* 1876, 331).

$PtCl_4.2C_2H_6O$ (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 388).

Nachweis des Alkohols. 1. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, fügt ein Körnchen Jod hinzu und dann Kalilauge bis zur Entfärbung. Beim Erkalten scheidet sich Jodoform als gelbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop in charakteristischen, sechseckigen Tafeln erscheint. Holzgeist und Aether $C_4H_{10}O$ zeigen diese Reaktion nicht, wohl aber Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. a. Zum Nachweis von Weingeist im Aether $(C_2H_5)_2O$ wird Letzterer mit dem 5—10fachen Volumen lauwarmen Wasser geschüttelt

und das abgegossene Wasser wie oben geprüft (LIEBEN, *A.* 150, 94). Oder: die zu prüfende Flüssigkeit wird auf 40—50° erwärmt, 5—6 Tropfen 10 procentiger Kalilösung zugefügt und dann Jod in Jodkalium gelöst, bis zur Bräunung, welche durch wenig Kalilösung entfernt wird (HAGER, *Fr.* 9, 492).

2. Man versetzt die Flüssigkeit mit Chlorbenzoyl und zerstört den Ueberschuss davon durch schwache Kalilauge. Es tritt der eigenthümliche Geruch des Benzoësäure-Aethylesters hervor (BERTHELOT, *Z.* 1871, 471).

Zum *Nachweis von Weingeist im Holzgeist* erhitzt man Letzteren mit 4 Thln. conc. Schwefelsäure. Es entweicht Aethylen, das man in Brom auffängt. Holzgeist liefert unter diesen Umständen Methyloxyd $(CH_3)_2O$, das in Wasser und kalter conc. H_2SO_4 leicht löslich ist (BERTHELOT, *B.* 2, 105; 8, 696). —

Oder: man oxydirt die über etwas Schwefelsäure abdestillirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Kaliumhypermanganat, entfärbt mit Natriumhyposulfit und fügt Fuchsinlösung hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist Aldehyd entstanden, welcher die Fuchsinlösung violett färbt (RICHE, BARDY, *Bl.* 26, 93).

Quantitative Alkoholbestimmung. Hat man es mit einem Gemenge von Alkohol und Wasser zu thun, so genügen die Angaben des Alkoholometers nach TRALLES, welches den Alkoholgehalt in Volumenprocenten angiebt.

Specifisches Gewicht des wässrigen Alkohols.

Gw.-Prc. Alkohol	Sp. Gw. bei 20° gegen Wasser von 4°
100	0,78945
90	0,81801
80	0,84366
70	0,86781
60	0,89129
50	0,91400
40	0,93511
30	0,95403
20	0,96877
10	0,98195

(MENDELEJEW, *Z.* 1865, 257 u. *P.* 138, 103 u. 230).

Gew.-Proc. an abs. Alk.	Sdep.
10	90,98
20	86,50
30	84,01
40	82,52
45	81,99
50	81,33
60	80,47
70	79,61
80	78,84
90	78,01
100	77,89

(DUPRÉ, PAGE, *J.* 1869, 96).

Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gw. bei 15°	Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gw. bei 15°
1	0,9985	35	0,9594
2	0,9970	40	0,9523
3	0,9956	45	0,9440
5	0,9929	50	0,9348
10	0,9867	60	0,9141
15	0,9812	70	0,8907
20	0,9763	80	0,8645
25	0,9711	90	0,8346
30	0,9657	100	0,7947

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 88).

Bei Gegenwart gelöster Stoffe wird ein bestimmtes Volumen der alkoholhaltigen Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, das Destillat auf das ursprüngliche Volumen gebracht, und mit dem Alkoholometer geprüft. — Bei Alkoholbestimmungen im Wein ist demselben — zur Bindung der Essigsäure — vorher Kalk oder Natron zuzusetzen. Enthält das Destillat Ammoniak, so muss es, nach Zusatz von verd. H_2SO_4, nochmals destillirt werden (MAUMENÉ, *A. ch.* [5] 9, 496).

Oder: man bestimmt den Siedepunkt des alkoholischen Gemisches; — man ermittelt den Ausdehnungscoëfficient im Dilatometer; — GEISSLER's Vaporimeter giebt den Alkoholgehalt durch die Tension der Dämpfe der siedenden Flüssigkeit an; — einen Gehalt von höchstens 20% Alkohol erkennt man durch die Erhebung im Capillarrohr (Liquometer, VALSON, *J.* 1867, 14); — man zählt die Tropfen beim Ausfließen von 5 Ccm Flüssigkeit aus feiner Oeffnung (DUCLAUX, *J.* 1870, 32 u. *B.* 7, 596).

Alkoholgehalt verschiedener Getränke (GLÄSNER, *J.* 1872, 1043):

Rheinwein	8,4—10,0	Tokayer	16,84
„ geringere Sorte	7,8— 8,4	Xeres	20,96
Bordeaux	10,5		
Malaga	12,5		
Bier	2,9	Porter	4,2
Bockbier	4,0	Ale	8,9
Portwein	15,0	Rum, Cognac	53,4—53,7
Genever	51,6	Whisky	54,3

Geistige Getränke. Rum wird in West- und Ostindien durch Gährung von Zuckerrohr-Melasse bereitet; Arrac aus Reis (auf Java), Cognac (Franzbranntwein) durch Destillation von Wein in Cognac (Frankreich). — Durch Destillation gegohrener Fruchtsäfte erhält man: 1) Kirschwasser (badischer Schwarzwald, Schweiz), dessen Aroma von freier Blausäure herrührt, da man den Kirschensaft mit zerschlagenen, amygdalinhaltigen Kirschkernen gähren lässt; 2) Slibowitz aus Zwetschen. — Genever (Gin). Dem Branntwein werden, bei der Rectification, Wachholderbeeren zugesetzt. — Beim Ab-

sinth (Schweiz) giebt man dem Branntwein Wermuth, Anis und Fenchel zu und färbt das Destillat durch Wermuth, Melisse und Ysop. — **Whisky** ist Kornbranntwein, dessen Geruch von dem Rauche des beim Malzdarren verwendeten Torfes herrührt. — **Kumis** wird durch Gährung von Stutenmilch bereitet. — **Wein** entsteht durch Gährung des Traubenmostes und enthält, aufser den gewöhnlichen Produkten der Alkoholgährung, Weinsäure, Aetherarten, Mineralsalze u. s. w. Der Farbstoff der rothen Weintrauben ist in Wasser unlöslich, daher ist auch der Most dieser Beeren fast farblos. Indem man die zerquetschten Beeren mit den Schalen gähren lässt, entsteht Alkohol, welcher den blauschwarzen Farbstoff der Schalen löst. Die freie Weinsäure des Traubensaftes wandelt dann diese Farbe in eine röthliche um. Zu gleicher Zeit wird aus den Schalen Gerbstoff ausgezogen, der in weifsen Weinen meist fehlt. Südliche Weine haben mehr Zucker und Alkohol, nördliche mehr Säure und Bouquet. Das Letztere wird durch die Gegenwart sehr geringer Mengen verschiedener Aetherarten bedingt, welche meist langsam entstehen, durch zu langes „Lagern“ aber oft wieder verschwinden. Beim Gähren des Mostes scheidet sich an den Wänden der Fässer **Weinstein** ab, und auf dem Boden **Weinhefe**. Aus Letzterer gewinnt man, durch Destillation, Branntwein und **Oenanthäther** (Wein- oder Drusenöl), der einen specifischen Weingeruch besitzt und zur künstlichen Weinbereitung benutzt wird. Aus der Weinhefe kann dann noch Weinstein und eine feine Kohle gewonnen werden (Rebschwarz). Die **Trester** verarbeitet man auf Wein oder Branntwein, Weinstein, Pottasche und Rebschwarz.

Alkohole C_3H_8O.

Je nachdem man in der rationellen Formel des Weingeistes $CH_3.CH_2.OH$ ein Wasserstoffatom am ersten oder zweiten Kohlenstoffatom durch Methyl ersetzt, erhält man normalen oder secundären Propylalkohol.

1. **Normaler** (primärer) **Propylalkohol** (Aethylcarbinol) $CH_3.CH_2.CH_2.OH$.

Vorkommen. Im Weintreberfuselöl (Chancel., *J.* 1853, 503 und *A.* 151, 298); im Vorlauf des Rohspiritusfuselöls (Krämer, Pinner *B.* 3, 75; Fittig *Z.* 1868, 44; Pierre, Puchot, *A.* 163, 265).

Bildung. Durch Erhitzen von Allylalkohol mit Kali (Tollens, *Z.* 1870, 457; 1871, 249). — Aus Propionsäure-Aldehyd oder Anhydrid mit Natriumamalgam (Linnemann, *A.* 148, 251; 160, 231; 161, 18). — Entsteht, in kleiner Menge, bei der Gährung von Glycerin durch Spaltpilze (Fitz, *B.* 13, 1311).

Stark alkoholisch riechende Flüssigkeit; brennt mit leuchtender Flamme. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird durch Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Siedep.: 97,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8205 bei 0°, 0,8066 bei 15°. Giebt oxydirt: Propion-Aldehyd und -Säure. — Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in C_3H_6 und Wasser (resp. Wasserstoff) (Jahn, *B.* 13, 988). —

$Na.C_3H_7O.2C_3H_8O$ (Frölich, *A.* 202, 295). —

Substitutionsprodukte: Dichlorpropylalkohol u. s. w. siehe Allylalkohol. — Derivate: Schmidt, *Z.* 1870, 576; Linnemann, *A.* 161, 18).

2. **Secundärer Propylalkohol** $(CH_3)_2.CH.OH$ (Dimethylcarbinol, Iso- oder Pseudopropylalkohol) (Friedel, *A.* 124, 324).

Bildung. Aus wässerigem Aceton und Natriumamalgam: $(CH_3)_2.CO + H_2 = (CH_3)_2.CH.OH$; — aus Propylenoxyd, Wasser und Natriumamalgam: $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\right. \!\!>O + H_2 = (CH_3)_2CH.OH$. — Propylen C_3H_6 verbindet sich mit Schwefelsäure zu Isopropylschwefelsäure, und Letztere zerfällt beim Destilliren mit Wasser in Schwefelsäure und secundären Propylalkohol (Berthelot, *J.* 1855, 611). — Bei folgenden zwei Reaktionen entsteht, wider Erwarten, secundärer Propylalkohol anstatt des primären. 1. Aus Zinkmethyl und Glykoljodhydrin $CH_2J.CH_2.OH$ (Butlerow, Ossokin, *A.* 145, 257); — 2. aus Propylamin und salpetriger Säure, neben Normalpropylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2 + HNO_2 = (CH_3)_2.CH.OH + N_2 + H_2O$ (Linnemann, *A.* 161, 43). In diesem Falle wird Propylen frei und verbindet sich, in statu nascendi, zum Theil mit Wasser zu secundärem Propylalkohol (Meyer, *B.* 9, 535; vgl. Linnemann *B.* 10, 1111). — Bei längerem Erhitzen von 1 Theil C_3H_7J und 20 Theilen H_2O auf 100° (Niederist, *A.* 186, 391).

Darstellung. Man kocht 1 Theil Isopropyljodür mit 10 Theilen Wasser und überschüssigem Bleioxydhydrat am Rückflusskühler (Flavitzky, *A.* 175, 380); — 1 Vol. Aceton wird mit 5 Vol. Wasser gemischt und Natriumamalgam allmählich zugesetzt (Linnemann, *A.* 136, 38).

Flüssig, siedet bei 82,85° (cor.); spec. Gew. = 0,7876 bei 16°; 0,7887 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (Brühl, *A.* 203, 12). — Bildet mit Chlorcalcium eine krystallisirte Verbindung. Mischt man den Alkohol mit conc. Chlorcalciumlösung und erwärmt auf 45°,

so entstehen zwei Schichten, die beim Erkalten verschwinden. Giebt beim Oxydiren Aceton. Mit Brom entsteht Aceton, secundäres Propylbromid u. s. w. — Charakteristisch für den Isopropylalkohol ist, dass sein Benzoësäureester $C_7H_5O_2.C_3H_7$ bei der Destillation sich völlig in Benzoësäure und Propylen spaltet (LINNEMANN).

Volumproc. an Propylalkohol.	Spec. Gew. der wäss. Lös. bei 15°.	Volumproc. an Propylalkohol.	Spec. Gew. der wäss. Lös. bei 15°.
5	0,9934	40	0,9477
10	0,9868	60	0,9064
18,2	0,9787	80	0,8584
30	0,9605	100	0,7970

(DUCLAUX, *A. ch.*, [5] 13, 90).

4. Alkohole $C_4H_{10}O$. Durch Einführen von Methyl an die Stelle von Wasserstoff in beide Propylalkohole resultiren vier Butylalkohole.

Primäre. 1. Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol) $CH_3(CH_2)_2CH_2.OH$ (SAYTZEW, *Z.* 1870, 108; LIEBEN, ROSSI, *A.* 151, 121; 158, 137; 165, 109; LINNEMANN, *A.* 161, 178). — *Bildung.* Aus Chlorbutyryl, Buttersäure und Natriumamalgam. — Bei der Gährung von Glycerin durch einen Schizomyceten, in Anwesenheit von Calciumcarbonat. Daneben entstehen normale Buttersäure und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, 1348). — *Darstellung.* 1. Aus Buttersäurealdehyd und Natrium (DIAKONOW, *B.* 9, 1312). — 2. Aus Glycerin, nach FITZ.

Flüssig, siedet bei 116,88° (cor.); spec. Gew. = 0,8239 bei 0° und 0,8135 bei 23° (LINNEMANN); 0,8099 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, *A.* 203, 16). Löslich in 12 Theilen Wasser, daraus durch Chlorcalcium abscheidbar. Geht durch Oxydation in Buttersäure über.

2. Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* An Angelikasäure (und Isobuttersäure) gebunden im römischen Kamillenöl (KÖBIG, *A.* 195, 96); im Runkelrübenfuselöl (WÜRTZ, *A. ch.*, [3] 42, 129). — *Bildung.* Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$, und Letzterer giebt mit Natriumamalgam und Wasser Isobutylalkohol (BUTLEROW, *A.* 144, 24).

Flüssig, siedet bei 108,4°; spec. Gew. = 0,8168 bei 0°, und = 0,8003 bei 18° (LINNEMANN, *A.* 160, 238).

Volumproc. an Isobutylalkohol:	2,5	5	6	10
Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 15°:	0,9950	0,9930	0,9915	0,9875

(DUCLAUX, *A. ch.*, [5] 13, 91).

Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Aceton u. s. w. (KRÄMER, *B.* 7, 252; SCHMIDT, *B.* 7, 1361). Löst sich in 10,5 Theilen Wasser bei 18°. — Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in Isobutylen und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *B.* 13, 989).

Derivate: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 434; REIMER, *B.* 2, 756; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 274. — $Al(C_4H_9O)_3$: (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 11, 1835).

Secundärer Butylalkohol (Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol). — *Bildung.* Neben Normalbutylalkohol bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Normalbutylamin (MEYER, *B.* 10, 130). — Das Jodür entsteht bei der Destillation von Erythrit mit Jodwasserstoffsäure (LUYNES, *A.* 125, 252) und bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther. $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5 + 4HJ = CH_3.CH(C_2H_5)J + C_2H_5J + H_2O + J_2 + HCl$ (LIEBEN, *A.* 141, 236; 150, 87). — Pseudobutylen $CH_3CH:CH.CH_3$ giebt mit unterchloriger Säure $CH_3.CHCl.CH(OH).CH_3$ und Letzteres mit Natriumamalgam secundären Butylalkohol (LIEBEN, *A.* 151, 121). — Beim Behandeln eines Gemisches von Ameisensäureäthylester, Jodmethyl und Jodäthyl mit Zink und Zerlegen des Produktes mit Wasser (SAYTZEW, *A.* 175, 374). — Glykoljodhydrin und Zinkäthyl bilden secundären Butylalkohol (BUTLEROW, OSSOKIN). — Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ giebt mit Zinkäthyl secundären Butyläther $(C_4H_9)_2O$. Letzterer liefert beim Erhitzen mit conc. HJ auf 130° secundäres Butyljodür (KESSEL, *A.* 175, 44). — Zinkäthyl und Aldehyd verbinden sich zu krystallisirtem $CH_3.CHOC_2H_5ZnC_2H_5$, das mit Wasser in secundären Butylalkohol, ZnO und C_2H_6 zerfällt (WAGNER, Ж. 8, 37; *A.* 181, 261). — *Darstellung.* Nach WAGNER. — Oder: man behandelt secundäres Butyljodür mit Silberacetat und zerlegt den Ester mit Kali.

Flüssig, siedet bei 99° (bei 738,8 mm); spec. Gew. = 0,827 bei 0° (LIEBEN, *A.* 150, 114).

— Oxydationsmittel liefern das Keton C_4H_8O (siedet bei 80°) und **Essigsäure.** — Auf 240 bis 250° erhitzt spaltet sich der secundäre Butylalkohol in C_4H_8 und H_2O.

Normaler Butylalkohol kann in secundären übergeführt werden. Das Jodür des ersteren giebt mit Kali Normalbutylen $CH_3.CH_2.CH:CH_2$, welches sich mit HJ zu secundärem Butyljodür verbindet (SAYTZEW, *Z.* 1870, 327).

Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol) $(CH_3)_3.C(OH)$ (BUTLEROW, *J.* 1864, 496; *A.* 144, 1). — *Bildung.* Ein Mol. Chloracetyl und zwei Mol. Zinkmethyl scheiden nach mehrstündigem Stehen bei 0° Krystalle einer Verbindung aus, die auch durch Zinkmethyl und Chlorkohlenoxyd entsteht. Wasser zersetzt die Krystalle unter Bildung von Trimethylcarbinol. — I. $CH_3.COCl + 2Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_2.C.(ZnOCH_3).Cl + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_3.C.ZnOCH_3 + ZnCH_3Cl$. — II. $(CH_3)_3.C.ZnOCH_3 + ZnCH_3Cl + 2H_2O = (CH_3)_3.C.OH + 2CH_4 + 2ZnO + HCl$ (SAYTZEW, WAGNER, *A.* 175, 361). — Isobutyljodür giebt beim Behandeln mit Essigsäure und Silberoxyd Trimethylcarbinol (LINNEMANN; BUTLEROW, *A.* 168, 143); ebenso Isobutylamin beim Behandeln mit salpetriger Säure und Isobutylcyanat beim Zerlegen mit Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 12). — Isobutyljodür liefert mit Kali Isobutylen, das sich mit HJ zu tertiärem Butyljodür verbindet. Also kann Isobutylalkohol in Trimethylcarbinol übergeführt werden (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 29). Umgekehrt entsteht aus Trimethylcarbinol Isobutylen, das sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol verbindet (S. 97). — Bei zweitägigem Stehen von 20 g tertiärem Butyljodür $(CH_3)_3CJ$ mit 50 g Wasser in der Kälte wird viel Trimethylcarbinol gebildet (DOBBIN, *Soc.* 37, 238).

Darstellung. Man schliefst flüssiges Isobutylen mit dem doppelten Volumen eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure in Röhren ein und destillirt nach vollendeter Lösung (BUTLEROW, *A.* 180, 246; *Ж.* 8, 30). — Man lässt Isobutylen durch Schwefelsäure (3 Theile H_2SO_4, 1 Theil H_2O) unter Kühlung absorbiren und destillirt mit Wasser (BUTLEROW, *Z.* 1870, 237). — Isobutylalkohol mit überschüssiger Salzsäure erhitzt giebt ein Gemenge von secundärem und tertiärem Chlorid. Die Chloride werden mit dem 6 fachen Volumen Wasser auf 100° erhitzt. Nur das tertiäre Butylchlorid setzt sich in HCl und Trimethylcarbinol um (FREUND, *J. pr.* [2] 12, 25).

Rhombische Tafeln oder Prismen, zerfliefslich, schmilzt bei 25°. Siedep.: 82,94° (cor.); spec. Gew. = 0,7792 bei 37° (LINNEMANN, *A.* 162, 26); = 0,7788 bei 30° (BUTLEROW, *A.* 162, 229); 0,7864 bei 20° und 0,7802 bei 26° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, *A.* 203, 17). Bildet mit Wasser ein Hydrat $2C_4H_{10}O.H_2O$, das flüssig ist, bei 80° siedet und ein spec. Gew. = 0,8276 (bei 0°) zeigt (BUTLEROW, *A.* 162, 229). Trimetylcarbinol liefert beim Oxydiren mit Chromsäure Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (BUTLEROW, *Z.* 1871, 485).

5. Alkohole $C_5H_{12}O$. Acht Formen möglich.

Primäre. 1. Normaler Amylalkohol $CH_3.(CH_2)_3.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* Vielleicht im Fuselöle (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 350). — *Bildung.* Aus normalem Valeraldehyd und Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 70); — aus normalem Amylchlorid, welches bei der Einwirkung von Chlor auf (Petroleum-)Pentan entsteht (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268).

Flüssig; Siedep.: 137° (bei 740 mm); spec. Gew. = 0,8296 bei 0°; 0,8168 bei 20°; 0,8065 bei 40° (*L., R.*). In Wasser unlöslich.

2. Isoamylalkohol (Fuselöl, Gährungsamylalkohol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* Hauptmasse des „Nachlaufs" bei der Spiritusbrennerei, besonders aus Kartoffeln. An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden im römischen Kamillenöl (KOPP, *A.* 195, 99).

Flüssig; riecht eigenthümlich, hustenreizend. Siedep. = 131,6°; spec. Gew. = 0,8248 bei 0°; = 0,8113 bei 18,7° (KOPP, *A.* 94, 289); Siedep.: 128,9—129,8° bei 740,9 mm; spec. Gew. = 0,8104 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, *A.* 203, 23). Erstarrt bei — 22°; macht auf Papier Fettflecke. Löst sich bei 16,5° in 39 Thln. Wasser (WITTSTEIN, *J.* 1862, 408); bei 13,5° in 50 Thln. H_2O, diese Lösung trübt sich bei 50° milchig (BALBIANO, *B.* 9, 1437). Wirkt verdünnt berauschend, in concentrirtem Zustande giftig. Vom Weingeist bis zum Fuselöl steigt die toxische Wirkung mit dem Molekulargewicht (DUJARDIN, AUDIGÉ, *B.* 8, 1345). Die stumpfe Betäubung des Schnapsrausches rührt vom Fuselöl her. Verdunstet man einen fuselhaltigen Branntwein auf der Hand, so kann der Geruch des Fuselöles leicht wahrgenommen werden.

Die Dämpfe des Isoamylalkohols durch eine glühende Röhre geleitet, liefern Acetylen, Aethylen, Propylen, Butylen u. s. w. — Fuselöl bildet mit salpetersaurem Quecksilber keine dem Knallquecksilber ähnliche Verbindung, sondern Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberoxalat und -nitrat: $2Hg_2C_2O_4.Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J.* 1858, 402). — Chlor in

Fuselöl geleitet giebt Chloramyl und ölige Körper: C_5H_9ClO, $C_5H_8Cl_2O$ (zersetzt sich mit alkoholischem Kali in Chlorkalium und Valeriansäure) und $C_5H_7Cl_5$, (das über Kalk destillirt in HCl und $C_5H_6Cl_4$ zerfällt) (BARTH, *A.* 119, 216). — Zinkchlorid und Fuselöl geben Amylen, Pentan und deren Homologe.

$Na.C_5H_{11}O.2C_5H_{12}O$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). Kohlenoxyd, bei 165° über Natriumisoamylat $Na.C_5H_{11}O$ geleitet, erzeugt Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ und eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$. Ist dem Natriumisoamylat Aetznatron beigemegt, so entstehen die Säure $C_{10}H_{18}O_2$, sowie die Ketone $C_{14}H_{28}O$ (?), und $C_{14}H_{26}O$ (?) (Siedep.: 280—285°). Wirkt endlich das Kohlenoxyd bei 160° auf ein Gemenge von $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerat, so resultiren die Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{15}H_{26}O_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 294).

$SnCl_4.2C_5H_{12}O$. Zerfließliche Krystalltafeln; werden durch Wasser zersetzt; geben auf 100° erhitzt Amylen und Amylenchlorid: $2(SnCl_4.2C_5H_{12}O) = 3C_5H_{10} + C_5H_{10}.Cl_2 + SnCl_4 + SnCl_2 + 4H_2O$ (BAUER, KLEIN, *A.* 147, 249). — $C_5H_{11}.OTl$ entsteht beim Erhitzen von Thalliumäthylat mit Fuselöl. Oel, spec. Gew. = 2,5. — $SbCl_5.C_5H_{12}O$ krystallisirt.

3. Activer Amylalkohol $(CH_3).CH(C_2H_5).CH_2.OH$ (?) (L. PASTEUR, *A.* 96, 255; — POPOW, *B.* 6, 560; — LEY, *B.* 6, 1362; — BAKHOVEN, *J. pr.* [2] 8, 272; — LE BEL, *B.* 6, 70; 9, 358, 732; *Bl.* 25, 545; — CHAPMAN, *Z.* 1870, 406; — PEDLER, *A.* 147, 243.

Käuflicher Amylalkohol dreht meistens die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Durch Behandeln mit Schwefelsäure lässt er sich in einen activen und inactiven Theil trennen. Das Barytsalz der activen Amylschwefelsäure ist in Wasser $2^1/_2$ mal löslicher, als jenes der inactiven Säure. Activer Alkohol verbindet sich in der Wärme viel schwerer mit Salzsäure, als inactiver. Ein auf die letzte Art erhaltener Alkohol drehte $\alpha_d = -4{,}38°$ (LE BEL). Durch Erhitzen mit Aetznatron wird das Drehungsvermögen zerstört. Das Natriumamylat, aus activem Alkohol dargestellt, dreht bereits nicht. — Eine verdünnte wässrige Lösung von linksdrehendem Fuselöl längere Zeit mit Hefe, Schimmel und wenig Schwefelsäure in Berührung gebracht, hält rechtsdrehenden Alkohol, der ein linksdrehendes Jodamyl liefert (LE BEL, *Bl.* 31, 104).

Siedep.: 128° (PEDLER).

Nach der obigen Formel, welche sich einstweilen nur auf die Hypothese stützt, dass optisch-active Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, sollte der active Alkohol bei der Oxydation eine von der gewöhnlichen Valeriansäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ verschiedene Säure liefern. PEDLER erhielt in der That eine rechtsdrehende, schon bei 170° siedende Valeriansäure (die gewöhnliche Valeriansäure siedet bei 175°) und Kohlensäure, während inactiver Alkohol bei der Oxydation keine Kohlensäure entwickelt. Nach CHAPMAN, SMITH (*J.* 1869, 367) giebt activer Alkohol überhaupt keine Valeriansäure. — Die Eigenschaften des aus Fuselöl bereiteten Amylens machen es sehr wahrscheinlich, dass das Fuselöl Isoamylalkohol, Methyläthylcarbinol und normalen Amylalkohol enthält (WYSCHNEGRADSKY).

$(CH_3)_3.C.CH_2.OH$. Unbekannt.

Secundäre Alkohole. 1. Methylpropylcarbinol $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. — *Bildung.* Aus Methylpropylketon und Natriumamalgam (BELOHOUBEK, *B.* 9, 924; FRIEDEL, *J.* 1869, 513). — Chlor in normales Pentan geleitet, giebt secundäres Chlorid, neben primärem (SCHORLEMMER, *A.* 161, 263). — Amylen (aus Diäthylcarbinol) $C_2H_5.CH:CH.CH_3$ (WÜRTZ, *A.* 148, 132), und ebenso Aethylallyl $C_2H_5.CH_2.CH:CH_2$ verbinden sich mit HJ zu secundärem Jodid (SAYTZEW, WAGNER, *Ж.* 7, 314; *A.* 179, 313; WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 347).

Siedep.: 118,5° bei 753,2 mm (S., W.); spec. Gew. = 0,8239 bei 0° (BELOHOUBEK). Bei der Oxydation entsteht Methylpropylketon. Giebt mit Kali und Jod Jodoform. Löst sich in 6 Vol. Wasser.

2. Methylisopropylcarbinol (secundärer Isoamylalkohol) $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_3$. — *Bildung.* Aus Methylisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, *A.* 180, 339); aus Bromacetylbromür $CH_2Br.COBr$ und Zinkmethyl (WINOGRADOW, *Ж.* 9, 255; *A.* 191, 125). — Die Amylene, welche bei der Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN erhalten werden, verbinden sich mit Salzsäure zu den Chloriden von Methylpropyl- und Methylisopropylcarbinol (LE BEL, *B.* 5, 216).

Siedet bei 112,5° (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 158; *A.* 190, 338); spec. Gew. = 0,833 bei 0°, = 0,819 bei 19° (W.). Wird durch concentrirte H_2SO_4 oder schwache Jodwasserstoffsäure in Trimethyläthylen und Wasser gespalten und liefert daher mit PCl_5 oder HJ Derivate des tertiären Amylalkohols. Seine Aether entstehen aus Isopropyläthylen C_5H_{10} (Siedep.: 21,2°) und HJ oder HBr u. s. w. (WYSCHNEGRADSKY). Chromsäure oxydirt zu Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und Methylisopropylketon (W.).

3. Diäthylcarbinol $(C_2H_5)_2.CH.OH$ (SAYTZEW, WAGNER, *A.* 175, 351; *Ж.* 6, 290).

— *Bildung.* Man behandelt Ameisensäureäthylester mit Jodäthyl und Zink und zerlegt das Produkt mit Wasser. $CHO_2.C_2H_5 + 2Zn(C_2H_5)_2 = CH.C_2H_5.(ZnOC_2H_5).OC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = CH(C_2H_5)_2.ZnOC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2O$ und $CH(C_2H_5)_2.ZnOC_2H_5 + H_2O = CH(C_2H_5)_2.OH + ZnO + C_2H_6$.

Flüssig, Siedep.: 116,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,8315 bei 0°. **Bei der Oxydation** entsteht Diäthylketon.

Tertiärer Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol, Amylenhydrat) $(CH_3)_2.C(C_2H_5).OH$ (WÜRTZ, *A.* 125, 114; 127, 236; 129, 365; BERTHELOT, *A.* **127**, **69** u. 237; FLAVITZKY, *A.* 179, 348). — *Bildung.* Aus Zinkmethyl und Chlorpropionyl $CH_3.CH_2.COCl$ (POPOW, *A.* 145, 292; JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 275; WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 155; *A.* 190, 336). — Aus Fuselölamylen und HJ (WÜRTZ); — aus Fuselölamylen und concentrirter Schwefelsäure (OSIPOW, *B.* 8, 1240). — *Darstellung.* 300 ccm Amylen und 600 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2O und 1 Vol. H_2SO_4) werden bei 0° oder darunter geschüttelt (WYSCHNEGRADSKY).

Flüssig, schmilzt bei — 12° (WYSCHNEGRADSKY); siedet bei 102,5°; spec. Gew. = 0,828 bei 0°; 0,812 bei 12°. Bei der Oxydation entsteht Essigsäure und Aceton (W.). — Seine Aether entstehen auch bei der Einwirkung von HJ, PCl_5 u. s. w. auf Methylisopropylcarbinol.

6. Alkohole $C_6H_{14}O$. Siebzehn Formen möglich; acht primäre, sechs secundäre, drei tertiäre. Bis jetzt bekannt sind folgende:

Primäre. 1. Normaler Hexylalkohol $CH_3(CH_2)_4.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* An Essigsäure und Buttersäure gebunden, neben Octylverbindungen, im Oel des Samens von Heracleum giganteum (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193). Im Oele der Früchte von Heracleum spondylium ist wenig Hexylacetat enthalten (MÖSLINGER, *A.* **185**, 41). Im Weintreberfuselöl (FAGET, *A.* 88, 325). — *Bildung.* Normalhexan aus Petroleum oder Mannit, giebt beim Chloriren viel secundäres und wenig normales Hexylchlorid (SCHORLEMMER, *A.* 161, 271). — Durch Reduktion der Capronsäure (ROSSI, *A.* **133**, 180; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 135).

Siedet bei 157,2° (cor.) bei 740,8 mm; spec. Gew. = 0,8333 bei 0°; = 0,8204 bei 20° (LIEBEN, JANECEK).

2. Pentylcarbinol $(CH_3)_2.CH.CH.(CH_3).CH_2.OH$ (?) — *Vorkommen.* An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden in den über 220° siedenden Antheilen des römischen Kamillenöls (KÖBIG, *A.* 195, 102). — *Bildung.* Aus gechlortem Diisopropyl (SILVA, *B.* 6, 147).

Siedep.: 152—153° (i. D.); spec. Gew. = 0,8295 bei 15°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ oxydirt (KÖBIG).

Secundäre. 1. Methylbutylcarbinol (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* **135**, 129; *J.* 1863, 518; HECHT, *A.* 165, 146). — *Bildung.* Das Jodür dieses Alkohols entsteht bei der Destillation von Mannit oder Dulcit mit Jodwasserstoff. — Das **Chlorür** entsteht aus Normalhexan und Chlor, neben primärem Hexylchlorid (SCHORLEMMER). — Aus Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ und Zinkäthyl (LIEBEN, *A.* 187, 1); s. den folgenden Alkohol. — Die Hexylene aus Normalhexan verbinden sich mit Salzsäure zu Chloriden, aus denen ein bei 125—129° und ein bei 132—137° siedender Alkohol erhalten werden. Der Letztere ist Methylbutylcarbinol (MORGAN, *A.* 177, 307).

Siedet bei 136°; spec. Gew. = 0,8327 bei 0° (E.; W.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure. Der aus Petroleumhexan gewonnene Alkohol siedet bei 140—141° (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272).

2. Aethylpropylcarbinol $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$. — ***Bildung.*** Aus dem Aethylpropylketon und Natriumamalgam (VÖLKER, *B.* 8, 1019; OECHSNER, *Bl.* **25**, 7).

Siedep.: 135° (cor.), spec. Gew. = 0,8335 bei 0°, = 0,8188 bei 20° (V.); giebt mit Chromsäure Aethylpropylketon und Propionsäure.

Aus Dichloräther und Zinkäthyl müsste Aethylpropylcarbinol entstehen. Das Produkt verhält sich aber im Siedepunkt (138°) und bei der Oxydation wie Methylbutylcarbinol (s. d.). Bei jener Reaktion entstehen aufserdem C_6H_{12} (Siedep.: 66—68°), $C_{12}H_{24}O$ (Siedep.: 200°), $C_{22}H_{36}O$ (siedet über 300°) (LIEBEN, *A.* 178, 22).

3. Pinakolinalkohol (Methylpseudobutylcarbinol) $(CH_3)_3C.CH(OH).CH_3$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339). — *Bildung.* Aus Pinakolin und Natriumamalgam.

Bei 0° seidenglänzende Nadeln; schmilzt bei + 4°; riecht campherig. In Wasser wenig löslich. Spec. Gew. = 0,8347 bei 0°. Bei der Oxydation entsteht Pinakolin und dann Trimethylessigsäure. Mit Brom entsteht $C_6H_{12}.Br_2$ u. s. w.

Tertiäre. 1. Methyldiäthylcarbinol $(C_2H_5)_2C(CH_3).OH$. — ***Bildung.*** Aus Chloracetyl und Zinkäthyl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 615).

Siedet bei 121—122,5° bei 758 mm (von 0°) (JAWEIN, *A.* 195, 258; *Ж.* 10, 253). Erstarrt nicht bei — 38°. Giebt bei der Oxydation Essigsäure.

2. Dimethylpropylcarbinol $(CH_3)_2.C(C_3H_7).OH$. — *Bildung.* Aus Butyrylchlorid und Zinkmethyl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 617).

Siedet bei 122,5—123,5° bei 762 mm (JAWEIN, *A.* 195, 254; *Ж.* 10, 250). Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Propionsäure; erstarrt nicht bei — 38°.

3. Dimethylisopropylcarbinol $(CH_3)_2.C(CH[CH_3]_2).OH$. — *Bildung.* Aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl (PRIANISCHNIKOW, *Z.* 1871, 275).

Siedet bei 117° bei 744,0 mm (PAWLOW, *Ж.* 10, 286; *A.* 196, 123); spec. Gew. = 0,8387 bei 0°; = 0,8232 bei 19° (PAWLOW). Riecht camphrig; erstarrt bei — 14°. Die Oxydation liefert Aceton und wenig Essigsäure.

7. Alkohole $C_7H_{16}O$.

Primäre. 1. Normaler Heptylalkohol $CH_3(CH_2)_5.CH_2.OH$. — *Bildung.* Durch Reduktion von Oenanthol (BOUIS, CARLET, *A.* 124, 352). — Durch Destillation von ricinölsaurem Natron mit Natron, neben Octylalkohol (CHAPMAN, *Z.* 1865, 737; — WILLS, *J.* 1853, 508; — PETERSEN, *A.* 118, 69; — RAILTON, *J.* 1853, 507). Aus normalem (Steinöl-) Heptan durch Chloriren u. s. w. (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315; 161, 278). — FAGET (*J.* 1862, 412) hat einen Heptylalkohol aus Weintreberfuselöl abgeschieden, der zwar bei 155—160° siedete, bei der Oxydation aber Oenanthsäure gab.

Darstellung. Zu einem kalt gehaltenen Gemisch von 2 Theilen Oenanthol mit 1 Theil Eisessig fügt man eine geringe Menge 50procentiger Essigsäure und dann nach und nach 2procentiges Natriumamalgam (= 0,22 Thl. Natrium), sowie hin und wieder etwas Eisessig hinzu. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Soda und behandelt das abgeschiedene Oel, genau wie das reine Oenanthol, noch zweimal in gleicher Weise mit Eisessig und Natriumamalgam. Dann wird das abgeschiedene Oel mit Kalilauge gekocht, die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und der über K_2CO_3 entwässerte Heptylalkohol unter vermindertem Drucke (90—100 mm) destillirt. Zuletzt erfolgt eine Rektification bei gewöhnlichem Druck (JOURDAN, *A.* 200, 102; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 177, 303; CROSS, *A.* 189, 2).

Siedep.: 175,5° (i. D.) bei 755 mm (SCHORLEMMER, *A.* 177, 303); spec. Gew. = 0,838 bei 0°; = 0,830 bei 16° (CROSS).

2. Isohexylcarbinol (?) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (?). — *Bildung.* Aus Aethylamyl durch Chloriren (GRIMSHAW, *A.* 166, 167), und auch aus dem bei 90° siedendem Petroleumheptan (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172).

Siedet bei 163—165° (GR.), bei 165—170° (SCH.); giebt bei der Oxydation eine Säure $C_7H_{14}O_2$ (Isoönanthsäure).

Secundäre. 1. Dipropylcarbinol $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CH.OH$. — *Bildung.* Aus Butyron und Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1869, 513; KURTZ, *A.* 161, 205).

Flüssig, siedet bei 149—150°; spec. Gew. = 0,814 bei 25°.

2. Diisopropylcarbinol $([CH_3]_2CH)_2.CH.OH$. — *Bildung.* Aus Diisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, *A.* 180, 333).

Siedet bei 131—132°; spec. Gew. = 0,8323 bei 17°.

3. Methylamylcarbinol $CH_3(CH_2)_4.CH(OH).CH_3$. — *Bildung.* Das Chlorid dieses Alkohols entsteht bei der Chlorirung von Normalheptan, neben primärem Chlorid (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315; 161, 278). — Aus (Petroleum-)Heptylen und Salzsäure (MORGAN, *A.* 177, 308. Vgl. PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528).

Siedet bei 164—165°; giebt oxydirt ein Keton $C_7H_{14}O$ (siedet bei 150—152°) und dann Essigsäure und Normalvaleriansäure.

4. Methylisoamylcarbinol $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_2.CH(OH).CH_3$. — *Bildung.* Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, *A.* 166, 167); aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, *A.* 180, 309).

Siedep.: 148—150°; spec. Gew. = 0,8185 bei 17,5°. Riecht fuselig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylisoamylketon (Siedep.: 142—144°), resp. Essigsäure und Isovaleriansäure (R.). Aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan erhält man einen bei 148—150° siedenden Alkohol, der bei der Oxydation ein bei 142—146° siedendes Keton, weiter aber nur Essigsäure liefert (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172).

5. Heptylalkohole aus Heptylen (MORGAN, *A.* 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 127, 318; 136, 268; 161, 278; 166, 172). a) Aethylbutylcarbinol (?) $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Gechlortes Normalheptan (aus Petroleum), über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene, die bei 96—99° sieden. Ein Theil der Letzteren verbindet sich in der Kälte mit Salzsäure zu einem bei 138—142° siedenden Chlorid, das sich aber beim Behandeln mit Kaliumacetat in C_7H_{14} und HCl spaltet. Aus dem entsprechenden

Jodür kann jedoch ein Alkohol $C_7H_{16}O$ gewonnen werden, der bei 140—141° siedet und durch Chromsäure zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt wird. Das in der Kälte nicht mit Salzsäure verbindbare Heptylen liefert, bei 120° mit HJ, das Jodür des b) Methylamylcarbinols.

Tertiäre. 1. Triäthylcarbinol $(C_2H_5)_3.C.OH$. — *Bildung.* Aus Chlorpropionyl und Zinkäthyl (NAHAPETIAN, *Z.* 1871, 274).

Siedet bei 140—142°; spec. Gew. = 0,8593 bei 0°. Giebt bei Oxydation Essigsäure und Propionsäure.

2. Dimethylisobutylcarbinol $(CH_3)_2.C(OH).(CH_2.CH[CH_3]_2)$ — *Bildung.* Aus Chlorisovaleryl und Zinkmethyl (PAWLOW, *A.* 173, 192; *Ж.* 6, 170).

Sehr schwer in Wasser lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 130°. Giebt bei der Oxydation Essigsäure und Isobuttersäure. — Aus dem Jodür entsteht durch alkoholisches Kali ein bei 83—84° siedendes Heptylen (spec. Gew. = 0,7144 bei 0°), das sich leicht mit HJ verbindet.

3. Pseudoheptylenhydrat $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. — *Bildung.* Aus Pseudoheptylen $(CH_3)_2:C:CH.CH(CH_3)_2$ und Jodwasserstoff und Zerlegen des Jodürs mit Silberoxyd (MARKOWNIKOW, *Z.* 1871, 269).

Flüssig, erstarrt nicht bei — 20°; siedet bei 123—132°; spaltet sich leicht in C_7H_{14} und H_2O.

4. Methyläthylpropylcarbinol $(CH_3.C_2H_5.C_3H_7):C.OH$. — *Bildung.* Aus Chlorbutyryl, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 122).

Siedet bei 135—138°; giebt ein bei 90—95° siedendes Heptylen.

5. Methyläthylisopropylcarbinol $CH_3.C_2H_5:C(OH).CH.(CH_3)_2$. — *Bildung.* Aus Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW).

Siedet bei 124—127°. Das Heptylen daraus siedet bei 75—80°.

6. Pentamethyläthol $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2.OH$ (BUTLEROW, *A.* 177, 176; *Ж.* 7, 37; *A.* 180, 245; *Ж.* 8, 30). — *Bildung.* Aus Trimethylessigsäurechlorid und Zinkmethyl, unter Zusatz von etwas Natrium. Die zunächst gebildete Zinkverbindung wird durch Wasser zerlegt. Beim Destilliren entweicht das Hydrat des Alkohols.

Das Hydrat des Pentamethyläthols $2C_7H_{16}O + H_2O$ bildet lange, camphrig riechende Nadeln. Es schmilzt bei 83°, verflüchtigt sich sehr leicht und ist in Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen im Rohr auf 100° zerfällt es in Wasser und das freie krystallinische Aethol, das bei 17° schmilzt und bei 131° siedet. Es zieht sehr begierig Wasser an. — Aus dem Jodür des Aethols scheidet alkoholisches Kali ein Heptylen ab, das mit Alkohol und schwacher Salpetersäure wieder Pentamethyläthol liefert.

8. Octylalkohole $C_8H_{18}O$.

Primärer. Normaler Octylalkohol $CH_3(CH_2)_6.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* An Essigsäure gebunden im Oel der Früchte von Heracleum spondylium L. (ZINCKE, *A.* 152, 1; MÖSLINGER, *A.* 185, 26). Das Oel aus Heracleum giganteum besteht aus essigsaurem Octyl und buttersaurem Hexyl (ZINCKE, FRANCHIMONT, *B.* 4, 822). Das Oel der reifen Früchte von Pastinaca sativa L. besteht fast ganz aus buttersaurem Octyl (RENESSE, *A.* 166, 80).

Siedet bei 190—192°; spec. Gew. = 0,830 bei 16°. Giebt bei der Oxydation Caprylsäure.

Derselbe Alkohol (?) kann auch aus Derivaten des Petroleumoctans gewonnen werden (SCHORLEMMER, *A.* 152, 155).

Secundäre. 1. Methylhexylcarbinol $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CH_3$. — *Bildung.* Bei der Destillation von ricinölsaurem Natron mit Aetznatron (BOUIS, *A.* 97, 34; MOSCHNIN, *A.* 87, 111; DACHHAUER, *A.* 106, 269; SCHORLEMMER, *A.* 147, 222; STÄDELER, *J.* 1857, 359). Wurde von Einigen für Heptylalkohol gehalten. Letzterer scheint in der That zuweilen gebildet zu werden. Nach NEISON (*Soc.* [2] 12, 301, 507, 837) sind die Produkte verschieden je nach der Bereitung der Ricinusölseife. — Methylhexylcarbinol entsteht auch durch Chloriren des Petroleumoctans (SCHORLEMMER, *A.* 152, 152; PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528) und durch Destillation der Seife aus dem Oele der Früchte von Curcas purgans (SILVA, *Z.* 1869, 185). — *Darstellung.* Nach STÄDELER, *J.* 1857, 359.

Siedet bei 179,5° (SCHORLEMMER, *J.* 1875, 285); spec. Gew. = 0,823 bei 16° (NEISON). Siedep.: 177,6—177,8° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 0,8193 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 23). Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$ und dann Essigsäure und Normalcapronsäure.

Für den Alkohol aus Octan wird ein höherer Siedepunkt (180—184°) angegeben. SCHORLEMMER erhielt ferner einen Alkohol, der bei der Oxydation ein Keton, Propion- und Valeriansäure gab.

2. Caprylenhydrat. — *Bildung.* Aus Caprylen und Jodwasserstoff (CLERMONT, *Z.* 1868, 492; 1869, 727).
Siedet bei 174—178°. Spec. Gew. = 0,811 (bei 0°). Giebt bei der Oxydation Essigsäure, Capronsäure und ein Keton $C_8H_{16}O$, also dieselben Produkte wie Methylhexylcarbinol.

3. $(C_2H_5)_2CH.CH(OH).C_2H_5$. Aus Bromacetylbromür und Zinkäthyl.
Verbindet sich mit Jodwasserstoff erst beim Erwärmen. Siedep.: 164—166° (WINOGRADOW, *A.* 191, 140; *Ж.* 9, 268).

4. Diisobutylhydrat $C_8H_{17}.OH$. a) Primärer Alkohol. — *Bildung.* Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS, *Soc.* 35, 127).
Bleibt bei — 17° flüssig. Siedep.: 179—180°. Spec. Gew. = 0,841 bei 0°; 0,828 bei 20°; 0,821 bei 30° (gegen Wasser von 4°). Giebt bei der Oxydation eine Säure $C_8H_{16}O_2$.
b) Secundärer Alkohol. — *Bildung.* Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS). Entsteht nur in geringer Menge.
Siedep.: 160—163°. Spec. Gew. = 0,820 bei 15°; 0,811 bei 30°. Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$.

Tertiäre. 1. Diäthylpropylcarbinol $(C_2H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Chlorbutyryl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 617).
Siedet bei 145—155°.

2. Isodibutol $(CH_3)_3C.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. — *Bildung.* Aus Jodwasserstoff-Diisobutylen und Ag_2O.
Siedep.: 146,5—147,5°. Spec. Gew. = 0,8417 bei 0°; erstarrt bei — 20°. Giebt oxydirt: Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_8H_{16}O_2$ und ein Keton $C_7H_{14}O$ (BUTLEROW, *A.* 189, 53).

9. Nonylalkohole $C_9H_{20}O$.
1. Normaler (?). — *Bildung.* Aus Petroleumnonan (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).
Siedet bei etwa 200°.

2. Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium.
Siedep.: 205—212°. Spec. Gew. = 0,847 bei 14°. Liefert eine Sulfosäure (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

10. Dekatylalkohole $C_{10}H_{22}O$.
1. Aus Petroleumdekan. (Primär?). — Siedet bei 210—215° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

2. Isocaprinalkohol. — *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Natrium (BORODIN, *J.* 1864, 338; *Z.* 1870, 415).
Siedet bei 203,3° bei 764,2 mm. Spec. Gew. = 0,8569 bei 0°. Giebt bei der Oxydation sogenannten Isocaprinaldehyd und die Säure $C_{10}H_{18}O_2$.
Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium entsteht ein bei 225—235° siedender Alkohol. Spec. Gew. = 0,8396 (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

3. Diisoamylalkohol. — *Bildung.* Durch Chloriren von Diisoamyl entstehen 2 Chloride $C_{10}H_{21}Cl$, aus denen 2 Alkohole (Siedep.: 202—203° und 211—213°) gewonnen werden können. Beide Alkohole liefern bei der Oxydation mit CrO_3 Essigsäure (GRIMSHAW, *B.* 10, 1602).

11. Hendekatylalkohole $C_{11}H_{24}O$.
1. Aus Rautenöl und Natriumamalgam entsteht ein secundärer Alkohol (GIESECKE, *Z.* 1870, 428). — Siedet bei 228—229°. Spec. Gew. = 0,8268 bei 19°.
2. Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium. — Siedep.: 245—255° (LOURENÇO, AGUIAR).

12. Dodekylalkohol $C_{12}H_{26}O$. — *Bildung.* Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium. — Siedep.: 265—275° (LOURENÇO, AGUIAR).

13. Cetylalkohol (Aethal) $C_{16}H_{34}O$. — *Vorkommen.* An Palmitinsäure gebunden im Wallrath; in der Talgdrüse (Bürzeldrüse) der Gänse und Enten (DE JONGE, *H.* 3, 225). — *Bildung.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Baryt (SCHORLEMMER, *B.* 3, 616).

Darstellung. 1000 g Wallrath werden mit 200 g Aetzkali und 500 g Alkohol 48 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann kochend in eine warme $CaCl_2$-Lösung gegossen. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser, trocknet bei 50° und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge werden verdunstet, das rückständige Aethal wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Aether gelöst und mit Thierkohle digerirt. Das krystallisirte Aethal wird wiederholt in Wasser geschmolzen (BERTHELOT, PÉAN, *J.* 1862, 413).

Krystallisirt aus Weingeist in kleinen Blättchen. Schmilzt bei 50°, siedet unzersetzt bei 344°. — Giebt bei der Oxydation Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

Derivate: FRIDAU, *A.* 83, 1. — $C_{16}H_{31}NaO$ schmilzt bei 110°.

14. Alkohol $C_{18}H_{38}O$ scheint, neben anderen Homologen, im Wallrath in kleiner Menge enthalten zu sein (HEINTZ, *A.* 92, 299).

15. Alkohole $C_{27}H_{56}O$.

1. Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$. — *Vorkommen.* An Cerotinsäure gebunden im chinesischen Wachse (BRODIE, *A.* 67, 201). Der Ueberzug der reifen Samenkapsel des Mohns (Opiumwachs) besteht aus palmitinsaurem Ceryl (schmilzt bei 79°), cerotinsaurem Ceryl und einem dritten Körper (HESSE, *B.* 3, 637). — *Darstellung.* Chinesisches Wachs wird mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit $BaCl_2$ gefällt und der Alkohol aus dem Niederschlage mit Weingeist ausgezogen.

Krystalle, Schmelzp.: 79°. Mit Natronkalk erhitzt, entsteht Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$. Chlor liefert ein Harz $C_{24}H_{41}Cl_{13}O$.

2. Isocerylalkohol. Der in kaltem Aether schwer lösliche Antheil des Wachses von Ficus gummiflua entspricht der Formel $C_{27}H_{56}O$ (KESSEL, *B.* 11, 2113).

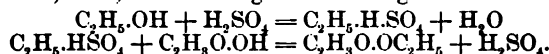
Krystalle, Schmelzp.: 62°.

16. Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$. — *Vorkommen.* Palmitinsaures Myricyl ist der in Alkohol unlösliche Antheil des Bienenwachses (BRODIE, *A.* 71, 147). — Im Heu und Stroh (?) (KÖNIG, *B.* 3, 566). — Frei und an Säure gebunden im Carnaubawachs (MASKELYNE, *Z.* 1869, 300), neben wenig Cerylalkohol (PIEVERLING). — *Darstellung* aus Carnaubawachs und Derivate: PIEVERLING, *A.* 183, 344.

Krystallisirt aus Aether in kleinen Nadeln; schmilzt bei 85°. Mit Natronkalk auf 200° erhitzt, entsteht Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

III. Zusammengesetzte Aether.

Die Alkohole verbinden sich mit Säuren zu **zusammengesetzten Aethern.** Die direkte Vereinigung erfolgt aber nie vollständig. Bei äquivalenten Mengen Säure und Alkohol wird, selbst bei anhaltendem Erwärmen, ein nicht zu überschreitender Grenzzustand erreicht (BERTHELOT, *A. ch.* (3) 41, 432; 65, 385; 66, 5; 68, 225). Es rührt dies von dem bei der Reaktion frei werdenden Wasser her, das die gebildeten Aether wieder in Alkohol und Säure spaltet. (Das Nähere siehe bei den Estern der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.) Es empfiehlt sich daher, die Säure im status nascens einwirken zu lassen, d. h. man destillirt ein Gemenge von Alkohol, eines Salzes der Säure und concentrirter Schwefelsäure. Oder: Man erhitzt concentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt ein Gemisch äquivalenter Mengen Säure und Alkohol eintropfen. Es entsteht Aetherschwefelsäure, welche sich bei 130° mit der Säure in einen zusammengesetzten Aether und freie Schwefelsäure umsetzt. Letztere bildet hierauf wieder Aetherschwefelsäure u. s. w. Eine kleine Menge Schwefelsäure vermag also fortwährend die Verbindung von Alkohol und Säure zu bewirken (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1177). Für Weingeist und Essigsäure hat man:



$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.H.SO_4 + H_2O$$
$$C_2H_5.HSO_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O.OC_2H_5 + H_2SO_4.$$

Das frei werdende Wasser destillirt mit dem zusammengesetzten Aether über.

Andere Methoden zur Darstellung zusammengesetzter Aether. 1. Man destillirt ein Salz der Säure mit ätherschwefelsaurem Salz. $C_2H_5.KSO_4 + KCNO = CNO.C_2H_5 + K_2SO_4$. Empfiehlt sich zur Darstellung flüchtiger, durch Wasser zersetzbarer Aether.

2. Man übergießt den Alkohol mit dem Säurechlorid. $C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$. Statt erst ein Säurechlorid darzustellen, sättigt man die Lösung der Säure im Alkohol mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden und fällt den zusammengesetzten Aether durch Wasser. $C_2H_3O.OH + HCl = C_2H_3OCl + H_2O$ und $C_2H_3O.Cl + C_2H_5OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$. HENRY (*B.* 10, 2041) erklärt den Vorgang durch die Gleichungen: I. $CH_3.CO.OH + C_2H_5OH = CH_3.C(OH)_2OC_2H_5$; II. $CH_3.C(OH)_2OC_2H_5 + HCl = CH_3C(OH)ClOC_2H_5 + H_2O$; III. $CH_3.C(OH)Cl.OC_2H_5 = CH_3.CO.OC_2H_5 + HCl$. BERTHELOT (*A. ch.* [5] 15, 220) führt die beschleunigende Wirkung der Salzsäure (und anderer Mineralsäuren) auf die große Wärmemenge zurück, welche beim Lösen der Salzsäure in den Alkoholen frei wird. — Man erhitzt das Gemenge von Alkohol und Säure mit Zinnchlorid $SnCl_4$ auf 100° (GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 454).

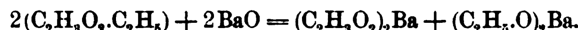
3. Aus Alkoholjodür und dem Silbersalz der Säure. Von allgemeinster Anwendbarkeit (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 46, 222).

In jenen Fällen, wo freier Alkohol angewendet wird (Darstellung von Jodäthyl, Essigäther u. s. w.), erhält man mit wasserhaltigem Alkohol eine gröfsere Ausbeute an zusammengesetztem Aether, als mit absolutem (SCHIFF, PATERNO, *B.* 7, 592).

Am leichtesten und glattesten erfolgt die Bildung zusammengesetzter Aether bei den primären Alkoholen, während bei secundären und namentlich tertiären Alkoholen gleichzeitig ein Theil des Alkohols in Wasser und ein Carbür C_nH_{2n} zerfällt.

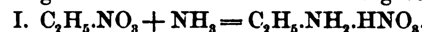
Die zusammengesetzten Aether sind meist flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind und sich darin wenig oder gar nicht lösen. Sie lösen sich leicht in Alkohol. Man prüft ihre Reinheit durch Erhitzen mit titrirtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr und Rücktitriren des freien Baryts (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 68, 362). Die Aether sauerstoffhaltiger Säuren werden durch Alkalien, und selbst Erden, leicht in ihre Bestandtheile gespalten. Bei den Aethern der Haloïdsäuren gelingt dies nur unter Anwendung höheren Druckes. Es ist daher zweckmäfsig, um aus einem Haloïdäther den Alkohol zu gewinnen, Ersteren durch doppelte Umsetzung (mit Kalium- oder Bleiacetat) in den Ester einer Sauerstoffsäure überzuführen und diesen hierauf mit Alkali zu zerlegen. Dafür können die zusammengesetzten Aether — und selbst die Haloïdäther — durch blofses Erhitzen mit dem 5—6fachen Volumen Wasser im Rohr zerlegt werden.

Wasserfreie Basen (CaO oder BaO) zerlegen bei 150—180° die zusammengesetzten Aether, unter Bildung von Salz und einem Alkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.* 1, 271).

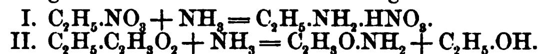


$$2(C_2H_3O_2.C_2H_5) + 2BaO = (C_2H_3O_2)_2Ba + (C_2H_5.O)_2Ba.$$

Ammoniak zerlegt die Aether unorganischer Säuren unter Bildung von Alkoholbasen und jene der organischen Säuren unter Bildung von Säureamiden.



$$\text{I. } C_2H_5.NO_3 + NH_3 = C_2H_5.NH_2.HNO_3.$$



$$\text{II. } C_2H_5.C_2H_3O_2 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

In höherer Temperatur werden die zusammengesetzten Aether auch durch Alkohole zerlegt. Weingeist und essigsaures Amyl liefern bei 240° essigsaures Aethyl; essigsaures Aethyl und Amylalkohol geben essigsaures Amyl und Aethylalkohol; benzoësaures Aethyl und Amylacetat geben bei 300° benzoësaures Amyl und essigsaures Aethyl. — Jodäthyl und Amylalkohol geben Jodamyl, neben Amyläthyläther (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 130, 198; 131, 55; 133, 207).

Chlorphosphor PCl_5 wirkt nur schwach auf zusammengesetzte Aether.

A. Aether einbasischer Säuren.

1. Chloride (*salzsaure Aether*).

Bildung. Durch Chloriren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} oder durch Behandeln der Alkohole mit PCl_5, PCl_3 oder $POCl_3$. — Die secundären (und tertiären) Chloride (Bromide, Jodide) entstehen auch durch Addition von HCl u. s. w. an Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Darstellung: GROVES (*A.* 174, 372). — KRÜGER (*J. pr.* [2] 14, 195) empfiehlt, die Alkohole mit $ZnCl_2$ und HCl zu behandeln. Bei den höheren Homologen entstehen hierbei aber zugleich secundäre Chloride (SCHORLEMMER, *B.* 7, 1792), indem C_nH_{2n} frei wird und sich mit HCl verbindet.

Die alkoholische Lösung der Chloride wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Beim anhaltenden Kochen mit Blei- oder Kaliumacetat gehen die Chloride doppelte Umsetzungen ein. Chlor liefert Substitutionsprodukte. — Mit viel Wasser (10—15 Theile) im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gehen die Chloride in Alkohole über: $C_4H_9Cl + H_2O = HCl + C_4H_9.OH$ (NIEDERIST, *A.* 186). — Die Chloride (Bromide, Jodide) zerfallen beim Erhitzen mit PbO auf 220—225° in HCl (HBr, HJ) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (ELTEKOW).

1. **Methylchlorid** CH_3Cl. — *Bildung.* Aus Sumpfgas und Chlor (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 52, 97).

Darstellung. 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink wird in 2 Thln. Holzgeist gelöst und in die kochende Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet (GROVES, *A.* 174, 378). — Man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Holzgeist, 2 Thln. Kochsalz, 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure. — Man erhitzt salzsaures Trimethylamin auf 326° (VINCENT, *J.* 1878, 1135).

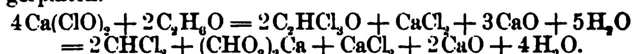
Farbloses, ätherisch riechendes Gas, in Wasser etwas löslich. Siedet bei — 23,73° (REGNAULT); — 21° (BERTHELOT). Spec. Gew. = 0,99145 bei — 23,7°; = 0,95231 bei 0°;

= 0,91969 bei 17,9°; = 0,87886 bei 39° (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 31, 11). Giebt mit Chlor im Sonnenlichte CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

Methylenchlorid CH_2Cl_2. — *Bildung.* Aus CH_3Cl und Cl; aus CH_2J_2 und Cl (BUTLEROW, *A.* 111, 251); aus Chloroform, Zinkpulver und alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *Z.* 1865, 714). — *Darstellung.* Man leitet Chlor zu unter Wasser befindlichem Jodmethylen (BUTLEROW, *Z.* 1869, 276).

Flüssig. Siedep.: 41,6° (cor.) (THORPE). Spec. Gew. = 1,3604 bei 0° (BUTLEROW); = 1,37777 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 195).

Chloroform $CHCl_3$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Weingeist oder Aceton, aber nicht auf Holzgeist (BELOHOUBEK, *A.* 165, 349). Es entsteht zunächst Chloral und dies wird durch den Aetzkalk des Chlorkalks in Chloroform und Ameisensäure gespalten.



$$4Ca(ClO)_2 + 2C_2H_6O = 2C_2HCl_3O + CaCl_2 + 3CaO + 5H_2O$$
$$= 2CHCl_3 + (CHO_2)_2Ca + CaCl_2 + 2CaO + 4H_2O.$$

Darstellung. 430 g Chlorkalk (25 procentiger) werden mit $1^1/_2$ Liter Wasser angerührt, 100 g Aetzkalk und 100 ccm Alkohol (von 88,5%) zugegeben und destillirt (BELOHOUBEK). Zum Destillat fügt man Kalkmilch und Chlorcalcium, hebt das $CHCl_3$ ab, schüttelt es wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure und rektificirt. — Aus Chloral: 100 Thle. wasserfreies Chloral werden mit 300 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,1) allmählich versetzt und digerirt.

Prüfung. Dem aus Weingeist bereiteten Chloroform haften oft fremde Beimengungen an, welche durch fraktionirte Destillation kaum zu entfernen sind. Das aus Chloral bereitete Chloroform ist absolut rein. Chloroform zeige einen reinen süfslichen Geruch und bräune sich nicht beim Schütteln mit concentrirter H_2SO_4.

Quantitative Bestimmung. Man erwärmt Chloroform mit FEHLING'scher Lösung (BAUDRIMONT, *Z.* 1869, 728). $CHCl_3 + 2CuO + 5KHO = Cu_2O + 3KCl + K_2CO_3 + 3H_2O$.

Aetherisch riechende, süfslich schmeckende Flüssigkeit, in Wasser kaum löslich. Schmelzpunkt: — 70° (BERTHELOT, *Bl.* 29, 3). Siedep.: 61,2° (cor.). Spec. Gew. = 1,52637 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 196). Ausdehnungscoëfficient: THORPE. Löst Fette, Harze, Kautschuk, Alkaloïde, Jod (mit Purpurfarbe). Fällt nicht Silberlösung. Bewirkt Anästhesie (SIMPSON, *A.* 65, 121).

Wird durch Reduktionsmittel (Zn und H_2SO_4) in Methylenchlorid übergeführt, durch Alkohol und Zinkstaub in Methan; durch Chromsäure in $COCl_2$. Kaliumamalgam bildet Acetylen C_2H_2. Alkoholische Kalilösung spaltet das Chloroform in Ameisensäure und Salzsäure. Daneben entweicht etwas CO (GEUTHER, *A.* 123, 121). $CHCl_3 + 4KHO = CHKO_2 + 3KCl + 2H_2O$. Mit Natriumalkoholat entsteht $CH(OC_2H_5)_3$. Chloroform und Ammoniak setzen sich bei Rothgluth um in Blausäure und Salzsäure: $CHCl_3 + NH_3 = CNH + 3HCl$ (HEINTZ, *J.* 1856, 558; — CLOËZ, *J.* 1858, 345). — Schwefelsäureanhydrid und Chloroform geben: CO, SO_3HCl, $S_2O_5Cl_2$ (ARMSTRONG, *Z.* 1870, 247). — Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich Chloroform zu der krystallisirten Verbindung $2CHCl_3.H_2S$ (LOIR, *J.* 1852, 560).

Bei Gegenwart von etwas Alkohol zersetzt Natrium das Chloroform unter Bildung von rothbrauner, amorpher Chloräthulminsäure $C_6H_9ClO_2$ (HARDY, *A. ch.* [3] 65, 340).

Reaktion auf Chloroform. Beim Eingiefsen von $CHCl_3$ in ein Gemenge von Anilin und alkoholischem Kali und Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isocyanphenyls auf.

Chlorkohlenstoff CCl_4. — *Bildung.* Aus Schwefelkohlenstoff und Chlor; durch Erhitzen von $CHCl_3$ mit ClJ auf 165°.

Darstellung. Man versetzt Schwefelkohlenstoff mit Antimonchlorid und leitet in die siedende Mischung trockenes Chlor. Das unter 100° Siedende wird mit Aetzkalilösung gekocht (HOFMANN, *A.* 115, 264).

Flüssig, siedet bei 76,5° (REGNAULT): 76,74° (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 199). Spec. Gew. = 1,63195 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE). Ausdehnungscoëfficient: THORPE. Bewirkt Anästhesie. Geht in weingeistiger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, in Chloroform u. s. w. über. Mit alkoholischem Kali im Rohr erhitzt entsteht Kohlensäure. Schwefelsäureanhydrid wirkt leicht ein nach der Gleichung: $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631). Phosphorsäureanhydrid wirkt bei 200° ein: 1. $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$ und 2. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$ (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 615). — Chlorkohlenstoff durch ein glühendes Rohr geleitet setzt sich um: 1. $2CCl_4 = C_2Cl_4 + Cl_4$ und 2. $2CCl_4 = C_2Cl_6 + Cl_2$. — Mit alkoholischem Kali und Anilin giebt Chlorkohlenstoff ebenfalls Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ (s. Chloroform).

2. Aethylchlorid $CH_3.CH_2Cl$. — *Bildung.* Durch Einwirkung von Chlorschwefel oder Metallchloriden ($SbCl_3$, $SnCl_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$) auf Alkohol. Aus Aethan (Dimethyl) und Chlor (DARLING, *A.* 150, 216).

Darstellung. Man sättigt mit HCl-Gas die kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. geschmolzenem $ZnCl_2$ in 2 Thln. Alkohol (95 %) und erwärmt schliefslich. Das C_2H_5Cl wird durch Wasser und concentrirte Schwefelsäure gewaschen (GROVES, *A.* 174, 372; — KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 195). — Man erwärmt ein mit HCl-Gas gesättigtes Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser (GEUTHER, *Z.* 1871, 147).

Bei 12,5° (REGNAULT) siedende Flüssigkeit, in Wasser sehr wenig löslich; Spec. Gew. = 0,9214 bei 0°; = 0,9176 bei 8°. Brennt mit grüngesäumter Flamme. Verbindet sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu $C_2H_5.O.SO_2.Cl$, $CH_2Cl.CH_2SO_3.OH$, und vielleicht $CH_2(OH).CH_2.SO_2.Cl$ (PURGOLD, *Z.* 1868, 669; *B.* 6, 502). Ueber glühenden Kalk geleitet entstehen Essigsäure, Methan und Wasserstoff (L. MEYER, *A.* 139, 282): 1. $C_2H_5Cl + 2NaOH = C_2H_3NaO_2 + NaCl + H_4$ und 2. $C_2H_3NaO_2 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$. Chlor wirkt im Sonnenlicht leicht auf Chloräthyl ein und liefert folgende:

Chlorderivate: BEILSTEIN, *A.* 113, 110; — GEUTHER, *J.* 1870, 436; *Z.* 1871, 147; — STÄDEL, *Z.* 1871, 197 und 513; *B.* 6, 1403; *A.* 195, 182; — KRÄMER, *B.* 3, 257; — PIERRE, *A.* 80, 125).

Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_2 = CH_3CHCl_2$. — *Bildung.* Aus Chloräthyl und Chlor; beim Behandeln von Aldehyd mit PCl_5 (BEILSTEIN). — Beim Zerlegen von Acetylenkupfer mit concentrirter Salzsäure (SABANEJEW, *A.* 178, 111).

Darstellung. Man leitet ein Gemenge von Chlor und Chloräthyl über auf 250—400° erhitzte Thierkohle (DAMOISEAU, *Bl.* 27, 113). — Wird jetzt als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen.

Flüssig. Siedep.: 59,9° (cor.); spec. Gew. = 1,2044 bei 0°; 1,1863 bei 12,24° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 183). — Siedep.: 57,4—57,6° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,1743 bei 20° (gegen Wasser von 4° (BRÜHL, *A.* 203, 11). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Chloräthylen C_2H_3Cl. — Entwickelt mit Natrium bei 180 bis 200°: Wasserstoff, Acetylen, Aethylen, Aethan und Chloräthylen C_2H_3Cl (TOLLENS, *A.* 137, 311). — Beim Chloriren entstehen zunächst $CH_3.CCl_3$ und $CH_2Cl.CHCl_2$.

Chlorbromäthylene. Chloräthyl und Brom erzeugen im Sonnenlicht: $CH_3CHBrCl$, $CH_3.CBr_2Cl$, $CH_2Br.CHBrCl$, $CH_2Br.CBr_2Cl$, $CHBr_2.CBr_2Cl$ ... (DENZEL, *A.* 195, 204).

KRÄMER schied aus den Nebenprodukten der Chloralfabrikation auch Aethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2Cl$ ab, während STÄDEL beim Chloriren von Chloräthyl diesen Körper nicht erhielt.

Trichloräthan $CH_3.CCl_3$. Bei 74,5° siedende Flüssigkeit (GEUTHER). Spec. Gew. = 1,3465 bei 0° (PIERRE, *A.* 80, 127); = 1,372 bei 16° (REGNAULT). Giebt mit Natriumalkoholat bei 100°: $C_2H_2Cl.OC_2H_5$, $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ und Essigsäure. KRÄMER hat diesen Körper (bei der Chloralfabrikation) nicht beobachtet.

Chloräthylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$. Siedet bei 115°. Giebt mit alkoholischem Kali $CH_2:CCl_2$ (siedet bei 37°).

Tetrachloräthan $CH_2Cl.CCl_3$. STÄDEL beobachtete den Siedepunkt 127,5°, aber GEUTHER 135,1° (cor.), wahrscheinlich weil dem Produkte das isomere Chlorid $CHCl_2.CHCl_2$ (Siedep.: 147°) beigemengt war. — Natriumalkoholat liefert NaCl und $C_2HCl_2.OC_2H_5$ (GEUTHER, BROCKHOFF).

Pentachloräthan C_2HCl_5 und **Perchloräthan** C_2Cl_6 — siehe Aethylenchlorid $C_2H_4.Cl_2$.

3. Propylchloride C_3H_7Cl.

Normales $CH_3.CH_2.CH_2Cl$. Siedep.: 44° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179); 46,4° (LINNEMANN, *A.* 161, 39; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 266). Spec. Gew. = 0,9156 bei 0°; = 0,8918 bei 19,8°; = 0,8671 bei 39° (P., P.); = 0,8959 bei 19° (L.).

Secundäres $CH_3.CHCl.CH_3$. Entsteht aus Jodwasserstoffpropylen und Sublimat, oder aus Propylenchlorid und Jodwasserstoff. Siedet bei 37°. Spec. Gew. = 0,874 bei 10° (LINNEMANN, *A.* 136, 41). Giebt mit Chlor im Sonnenlicht wesentlich Acetonchlorid $(CH_3)_2.CCl_2$ neben wenig Propylenchlorid; mit Chlorjod bei 120° entsteht aber n u r Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 489).

Propan bei Gegenwart von Jod chlorirt, giebt normales Propylchlorid, dann hauptsächlich Propylenchlorid, ferner $C_3H_5Cl_3$ (siedet bei 150—160°), $C_3H_4Cl_4$ (schmilzt bei 177—178°, siedet bei 200—205°) und als Endprodukt $C_3H_2Cl_6$ (siedet bei 250°) (SCHORLEMMER, *A.* 105, 209; 152, 159).

4. Butylchloride.

Primäre. 1. Normales $CH_3.CH_2.CH_2CH_2Cl$. Siedet bei 77,96° (cor.); spec. Gew. = 0,9074 bei 0°; = 0,8972 bei 14° (LINNEMANN, *A.* 161, 197).

2. Isobutylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2Cl$. — Siedep.: 68,5°; spec. Gew. = 0,8798 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 162, 17). Spec. Gew. = 0,8953 bei 0°; = 0,8651 bei 27,8°; = 0,8281 bei 59° (PIERRE, PUCHOT). — Isobutyljodid giebt mit Chlor: $C_4H_4Cl_6$, flüssig, siedet bei 146—148° (bei 45—50 mm), spec. Gew. = 1,67 bei 18° (PRUNIER, *Bl.* 24, 24).

Tertiäres $(CH_3)_3C.Cl$. Bildet sich beim Chloriren von $(CH_3)_3CH$. Siedep.: 50—52° (BUTLEROW, *J.* 1864, 497). Entsteht auch aus Isobutyljodür und Chlorjod
$$(CH_3)_2.CH.CH_2J + ClJ = (CH_3)_2.CCl.CH_2J + HJ = (CH_3)_3.CCl + J_2.$$
(LINNEMANN, *A.* 162, 18), und beim Erhitzen von Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ mit Salzsäure auf 100° (ZALESSKY, *B.* 5, 480). — Mit 5—6 Vol. Wasser auf 100° erhitzt, geht es leicht in Trimethylcarbinol über (Unterschied von $C_2H_5.Cl$, $C_5H_{11}Cl$) (BUTLEROW, *A.* 144, 33).
Butan giebt mit Chlor C_4H_9Cl, Siedep.: 65—70° (PELOUZE, CAHOURS).

5. Amylchloride $C_5H_{11}Cl$.

Primäre. 1. Normales $CH_3(CH_2)_3.CH_2Cl$. — *Bildung.* Durch Chloriren von normalem Pentan; aus normalem Amylalkohol und PCl_5.
Siedep.: 106,6° bei 739,8 mm; spec. Gew. = 0,9013 bei 0°, = 0,8834 bei 20°, = 0,868 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 72).

2. Isoamylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Cl$. Sdp.: 100,9°; (cor.); spec. Gew. = 0,8859 bei 0°; = 0,8625 bei 25,1° (KOPP, *A.* 95, 338); 0,8928 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348). — Wird von Wasser bei 125° sehr langsam zersetzt (NIEDERIST, *A.* 186, 392). — Giebt beim Chloriren: $C_5H_{10}Cl_2$ (Siedep.: 155—160°; spec. Gew. = 1,194 bei 0°), und $C_5H_9Cl_3$ (Sdp.: 185—190°; spec. Gew. = 1,33 bei 13°) (BUFF, *A.* 148, 350).

3. Actives Amylchlorid $\frac{C_2H_5}{CH_3}\rangle CH.CH_2Cl$ (?). Sdep.: 97—99°; spec. Gew. = 0,886 bei 15° (LEBEL, *Bl.* 25, 546).

Secundäre. 1. Methylpropylcarbinolchlorid $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. — *Bildung.* Durch Anlagern von Salzsäure an das Amylen aus Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321). Siedep.: 103—105°; spec. Gew. = 0,912 bei 0°; = 0,891 bei 21°.

2. Methylisopropylcarbinolchlorid $(CH_3)_2CH.CHCl.CH_3$. — *Bildung.* Aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ und Salzsäure bei 100°. — Siedep.: 91° (bei 753,1 mm) (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 199, 357). Spec. Gew. = 0,883 bei 0° (WÜRTZ, *A.* 129, 368).
Aus dem Destillationsprodukte des Erdpeches von PECHELBRONN isolirte LEBEL (*Bl.* 17, 3; 18, 166) zwei Amylene, von denen das eine (Isopropyläthylen?) sich schon in der Kälte mit HCl verband und ein bei 85—87° siedendes Amylchlorid (Methylisopropylcarbinolchlorid?) lieferte. Das andere Amylen (Propyläthylen?) verband sich erst bei 180° mit HCl zu bei 95° siedendem Amylchlorid (Methylpropylcarbinolchlorid?).

3. Diäthylcarbinolchlorid $(C_2H_5)_2.CHCl$. Siedep.: 103—105°. Spec. Gew. = 0,916 bei 0°; = 0,895 bei 21° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321).

Tertiäres Dimethyläthylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.C(C_2H_5).Cl$. — *Bildung.* Aus Dimethyläthylcarbinol (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 156; *A.* 190, 336) oder Methylisopropylcarbinol (WINOGRADOW, *A.* 191, 131) und PCl_5.
Siedep.: 86°; spec. Gew. = 0,889 bei 0°; = 0,870 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexylchloride $C_6H_{13}Cl$.

Normales. Entsteht, neben wenig secundärem, beim Chloriren von Petroleumhexan. Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 0,892 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1863, 525). Siedep.: 133° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139). — Durch Chloriren geht es über in $C_6H_{12}Cl_2$ (Siedep.: 180—184°; spec. Gew. = 1,087 bei 20°); $C_6H_{11}Cl_3$ (Siedep.: 215—218°; spec. Gew. = 1,193 bei 21°); $C_6H_8Cl_6$ (Siedep.: 285—290°; spec. Gew. = 1,598 bei 20°) (CAHOURS, *J.* 1863, 525).

$C_6H_{13}Cl$ aus Normal-Hexan giebt Hexylene, von denen sich eines schon in der Kälte mit HCl verbindet zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 116—118°). Das andere Hexylen verbindet sich mit HCl in der Hitze und bildet $CH_3.CHCl.(CH_2)_3.CH_3$ (Siedep.: 122—124°) (MORGAN, *A.* 177, 305). — Durch Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN entstehen zwei Hexylene, von denen das eine sich in der Kälte mit HCl verbindet zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 115—117°); das andere verbindet sich damit in der Wärme zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122—124°) (LE BEL, *B.* 5, 216).

Secundäre. 1. $CH_3.(CH_2)_3.CHCl.CH_3$. — *Bildung.* Durch Chloriren von Normal-Hexan (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272); durch Sättigen von secundärem Hexylalkohol (aus Mannit) mit HCl (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1864, 509). — Siedep.: 125—126° (SCH.).

2. Pinakolinalkoholchlorid $(CH_3)_3C.CHCl.CH_3$. Siedep.: 112,5—114,5°; spec. Gew. = 0,8991 bei 0°; = 0,8749 bei 25° (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340).

Tertiäre. 1. Methyldiäthylcarbinolchlorid $CH_3.C(C_2H_5)_2Cl$. Siedep.: 110° (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24).

2. Dimethylpropylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.C(C_3H_7)Cl$. Siedep.: 100° (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24).

3. Dimethylisopropylcarbinolchlorid $CH(CH_3)_2.C(CH_3)_2.Cl$. — *Bildung.* Aus Tetramethyläthylen $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$ und Salzsäure (PAWLOW, *Ж.* 10, 288; *A.* 196, 124). — Siedep.: 112° (bei 749 mm). Spec. Gew. = 0,8966 bei 0°; = 0,8784 bei 19°. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch.

Diisopropyl giebt mit Chlor $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,8943 bei 14°); bei Gegenwart von Jod entsteht $C_6H_{12}Cl_2$ (bei 166° schmelzende Krystalle) (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184). Nach SILVA (*B.* 6, 36; 7, 953) entstehen, bei Abwesenheit von Jod, 2 Chloride $C_6H_{13}Cl$: primäres $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2Cl$ (Siedep.: 124°) und tertiäres $(CH_3)_2.CH.CCl(CH_3)_2$ (Siedep.: 118°), und dann $C_6H_{12}Cl_2$ (siedet bei 160°).

7. Heptylchloride $C_7H_{15}Cl$.

Normales. (Aus Oenanthylalkohol). Siedep.: 159,2° bei 750 mm. Spec. Gew. = 0,881 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 3).

Secundäres $CH_3.(CH_2)_4.CHCl.CH_3$ und **normales** $CH_3.(CH_2)_5.CH_2Cl$ entstehen beim Chloriren von Petroleumheptan (Siedep.: 98°). Das Gemenge der Chloride hat ein spec. Gew. = 0,890 bei 0° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528) und siedet bei 144—156°. Dasselbe über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene (Siedep.: 96—99°), von denen sich eines mit HCl in der Kälte verbindet. Es resultirt ein bei 138—142° siedendes, secundäres Chlorid (MORGAN, *A.* 177, 307; vergl. SCHORLEMMER, *A.* 136, 266). — Das Chlorid des Heptylalkohols aus Ricinusöl siedet bei 168—170° (CHAPMAN).

Tertiäre. 1. Das Chlorid des Pentamethyläthols $(CH_3)_3.C(CH_3)_2.Cl$ bildet kleine, camphorartig riechende Krystalle, die bei 136° schmelzen. Es giebt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Chlorsilber.

2. Methylisoamylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)Cl$. Siedep.: 135 bis 137° (ROHN, *A.* 190, 312).

3. Petroleumheptan (Siedep.: 90°) giebt beim Chloriren $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: 144—158°) (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172). — 4. Aethylamyl giebt $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: 140—150°) (GRIMSHAW, *A.* 166, 166) und $C_7H_{14}Cl_2$ (SCHORLEMMER, *A.* 129, 244).

8. Octylchloride $C_8H_{17}Cl$.

Normales. Aus Heracleumöl. Siedep.: 179,5—180,5°; spec. Gew. = 0,8802 bei 16° (ZINCKE, *A.* 152, 4).

Secundäres $C_6H_{13}.CH(CH_3)Cl$. — *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol.
Siedep.: 175° (BOUIS, *A.* 92, 398). — Hiermit ist identisch (?) das Chlorid aus Steinöloctan. Siedep.: 168—172°; spec. Gew. = 0,895 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528; SCHORLEMMER, *A.* 125, 112). — Das Chlorid aus Fuselöloctan siedet bei 162—167° (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 312).

Tertiäre. 1. Diäthylpropylcarbinolchlorid $(C_2H_5)_2.CH(C_3H_7)Cl$. Siedep.: 155° (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24)

2. Isodibutolchlorür $(CH_3)_3.C.CH_2.C(CH_3)_2Cl$. — *Bildung.* Aus Diisobutylen und rauchender Salzsäure bei 100° (BUTLEROW, *A.* 189, 51). — Siedet nicht unzersetzt bei 145—150°; spec. Gew. = 0,890 bei 0°.

3. Amylisopropyl giebt mit Chlor $C_8H_{17}Cl$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8834 bei 10,5°. Bei Gegenwart von Jod entsteht $C_8H_{17}Cl$. Siedep.: 170—180° (SCHORLEMMER, *A.* 144, 190).

9. Nonylchloride $C_9H_{19}Cl$.

1. Aus Petroleum. Siedep.: 196°; spec. Gew. = 0,899 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

2. Das Chlorid des Nonylalkohols, aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium, siedet bei 150—160° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

10. Decylchloride $C_{10}H_{21}Cl$.

1. Durch Chloriren von Petroleumdecan. Siedep.: 200—204° (PELOUZE, CAHOURS).

2. Aus Fuselöldecan entsteht $C_{10}H_{21}Cl$, siedet bei 190—200° (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 315).

3. Diamyl giebt ein bei 200° siedendes $C_{10}H_{21}Cl$ (SCHORLEMMER, *A.* **129, 246**). Diisoamyl und PCl_5 geben $C_{10}H_{20}Cl_2$, Siedep.: 215—220°, und $C_{10}H_{18}Cl_4$, **Siedep.**: über 270° (WÜRTZ, *A.* 96, 368).

4. Das Chlorid des Isocaprinalkohols $C_{10}H_{21}Cl$ siedet bei 175—185° (BORODIN, *J.* 1864, 338).

11. Aus Petroleum-Kohlenwasserstoffen sind ferner dargestellt (PELOUZE, CAHOURS):

$C_{11}H_{23}Cl$. Siedep.: 220—224°.
$C_{12}H_{25}Cl$. Siedep.: 242—245°; spec. Gew. = 0,933 bei 22°.
$C_{13}H_{27}Cl$. Siedep.: 258—260°.
$C_{14}H_{29}Cl$. Siedep.: 280°.

12. Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$.
Siedet, unter Zersetzung, über 289°. Spec. Gew. = 0,8412 bei 12° (TÜTTSCHEW, *J.* 1860, 406).

13. Myricylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$.
Scheidet sich aus Ligroïn in amorphen Flocken aus. Schmelzp.: 64,5° (PIEVERLING, *A.* 183, 348).

2. Bromide.

Zur Darstellung der Bromide übergiefst man (2 At.) rothen Phosphor mit (5 Mol.) Alkohol und giefst allmählich (5 At.) Brom hinzu. — Die Grenzkohlenwasserstoffe werden von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr tritt Substitution ein. — Gegen Wasser verhalten sich die Bromide den Chloriden ähnlich.

1. Methylbromid CH_3Br.
Siedep.: 4,5° bei 757,6 mm; spec. Gew. = 1,732 bei 0°. Giebt mit Wasser in der Kälte ein krystallisirtes Hydrat $CH_3.Br + 20H_2O$ (?) (MERRILL, *J. pr.* [2] **18, 293**).

Methylenbromid CH_2Br_2. — *Bildung.* Aus CH_3Br und Br bei 250° (STEINER, *B.* 7, 507); durch Zugiefsen von Brom zu unter Wasser befindlichem Jodmethylen CH_2J_2 (BUTLEROW, *A.* 111, 251).

Flüssig, Siedep.: 80—82°; spec. Gew. = 2,0844 bei 11,5° (STEINER). — Giebt beim Erhitzen mit 15—20 Thln. H_2O und überschüssigem Bleioxyd auf 150° Aethylenglykol (ELTEKOW, *B.* 6, 558).

Bromoform $CHBr_3$. — *Bildung.* Nebenprodukt bei der Gewinnung von Brom aus den Mutterlaugen der Salinen. Geht daraus in das käufliche Brom über (HERMANN, *A.* 95, 211). — Bei der Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Weingeist (DUMAS, *A.* 16, 165), Aepfelsäure oder Citronensäure (CAHOURS, *A.* **64, 351**). — Aus Bromal und Kali (LOEWIG, *A.* 3, 295). — *Darstellung.* Kalkmilch wird mit Brom gesättigt, Weingeist hinzugegossen und destillirt.

Flüssig. Erstarrt bei 2,5° (THORPE, *Soc.* 37, 201). Siedep.: 151,2° (cor.); spec. Gew. = 2,83413 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE). Spec. Gew. = 2,775 bei 14,5° (SCHMIDT, *B.* 10, 194). Ausdehnungscoëfficient: THORPE. — Mit alkoholischem Kali entsteht keine Ameisensäure, sondern CO und C_2H_4. $CHBr_3 + 3KHO + C_2H_6O = CO + C_2H_4 + 3KCl + 3H_2O$. Nach dieser Gleichung müssten gleiche Volume CO und C_2H_4 erhalten werden, es treten aber genau 3 Vol. CO auf 1 Vol. C_2H_4 auf (HERMANN; LONG, *A.* **194, 23**).

Bromkohlenstoff CBr_4 (BOLAS, GROVES, *Z.* 1870, 441; 1871, 432; *A.* **156, 60**). — *Bildung.* Aus Alkohol und Brom (SCHÄFFER, *B.* 4, 366); durch Erhitzen von Bromoform oder Brompikrin mit $SbBr_5$ oder mit Bromjod auf 150°; durch Uebergiefsen eines Gemenges von $CHBr_3$ und Br_2 mit schwacher Kalilauge und Stehenlassen an der Sonne (HABERMANN, *A.* 167, 174). — Aus Jodkohlenstoff CJ_4 und Brom (GUSTAVSON, *A.* 172, 176). — *Darstellung.* 2 Thle. CS_2, 3 Thle. Jod und 14 Thle. Brom werden 48 Stunden lang auf 150° erhitzt (B., G., *A.* 156, 60).

Tafeln, schmilzt bei 92,5°; siedet fast unzersetzt bei 189,5°. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Sieden unter Bildung von Aldehyd, HBr und Bromal. Alkoholisches

Kali wirkt sofort ein, unter Bildung von Bromkalium und Kaliumcarbonat. Mit Natriumamalgam und wässrigem Alkohol entstehen $CHBr_3$, CH_2Br_2. — Bei 350° zerfällt Bromkohlenstoff langsam in Br, C_2Br_4 und endlich in Brombenzol C_6Br_6 (WAHL, *B.* 11, 2239).

Gemischtes Bromid CCl_3Br. — Entsteht beim Erhitzen von $CCl_3.SO_2Br$ mit Alkohol auf 100° (LÖW, *Z.* 1869, 624): $CCl_3.SO_2Br = CCl_3Br + SO_2$; bei der Einwirkung von Brom auf Chloroform (PATERNO, *J.* 1871, 259; FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 538), oder auf trichloressigsaures Kalium bei 120° (HOFF, *B.* 10, 678).

Flüssigkeit von gleichem Geruch wie CCl_4, Siedep.: 104,3°; spec. Gew. = 2,058 bei 0°; = 2,017 bei 19,5° (P.). Siedep.: 104,07° (cor.); spec. Gew. = 2,05496 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 203.

2. Aethylbromid $C_2H_5.Br$. — Siedep.: 38,37° (REGNAULT). Spec. Gew. = 1,4685 bei 13,5°. Fällt Silberlösung bei Siedehitze. Giebt mit Wasser bei 200° Aether $(C_2H_5)_2O$ (REYNOSO). — Wirkt anästhetisch, wie Chloroform (RABUTEAU, *B.* 10, 95). — Beim Einleiten von Chlor in Bromäthyl entstehen zwei isomere Derivate C_2H_4ClBr (Siedep.: 84,5 und 106°), und daneben drei isomere Körper $C_2H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 137, 151, 158—162°) (LESCOEUR, *Bl.* 29, 483).

Aethylenbromid. Bromäthyl und Brom auf 180—200° erhitzt bilden: 1) Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$, 2) Bromäthyliden $CH_3.CHBr_2$, 3) $CH_2Br.CHBr_2$, 4) $C_2H_2Br_4$ flüssig, siedet bei 208—211° (TAWILDAROW, *A.* 176, 12). — Leitet man, um $C_2H_5.Br$ darzustellen, Bromdampf durch Alkohol, dem rother Phosphor zugegeben wurde, so tritt zuweilen eine heftige Reaktion ein, und man erhält dann: $C_2H_4Br.Br$ (Siedep.: 110°), $C_2H_3Br.Br_2$ (Siedep.: 180°) und $C_2H_2Br_2.Br_2$ (Siedep.: 195 bis 200°) (BERTRAND, FINOT, *Bl.* 34, 28).

Bromaethyliden $CH_3.CHBr_2$. — Siedep.: 114—115°; spec. Gew. = 2,129 bei 10° (T.). Siedep.: 109—110° bei 751 mm (DENZEL, *A.* 195, 202). — Es wird von alkoholischem Kaliumsulfhydrat nicht angegriffen (Unterschied und Trennung von Aethylenbromid). Giebt mit Ammoniak bei 140° Collidin. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 130° entstehen Aldehyd und HBr. (T.). Bromäthyliden entsteht nicht bei der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd, wohl aber von PCl_3Br_2 (PATERNO, PISATI, *B.* 5, 289). Es bildet sich gleichfalls beim Erhitzen von Bromäthylen $CH_2:CHBr$ mit schwacher HBr auf 100° (REBOUL, *Z.* 1870, 199).

3. Propylbromide C_3H_7Br.

Normales. Siedep.: 70,82° (cor.); spec. Gew. = 1,388 bei 0°; = 1,3577 bei 16°. Spec. Gew. = 1,3520 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 13). Giebt mit Brom Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ (LINNEMANN, *A.* 161, 43). — Geht beim Kochen mit Bromaluminium in Isopropylbromid über (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2279).

Secundäres $(CH_3)_2CHBr$. Siedep.: 60—63°; spec. Gew. = 1,320 bei 13° (LINNEMANN, *A.* 136, 37). Siedep.: 59—59,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,3097 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 13). — Entsteht auch aus Propylenbromid und HJ bei 150° (LINNEMANN, *A.* 161, 57) und beim Kochen von Normalpropylbromid mit $AlBr_3$ (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2279).

4. Butylbromide $C_4H_9.Br$.

Primäre. 1. Normales. Siedep.: 99,88° (cor.); spec. Gew. = 1,305 bei 0°; = 1,299 bei 20°. Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entsteht bei 166—167° siedendes $C_4H_8Br_2$ = $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (?) (LINNEMANN, *A.* 161, 199). — Wird beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 240—260° fast glatt in HBr und C_2Br_4 gespalten (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2244).

2. Isobutylbromid $(CH_3)_2.CH.CH_2Br$. Siedep.: 92,33° (cor.); spec. Gew. = 1,2038 bei 16°. Giebt mit Brom bei 150° $C_4H_7Br_3$, aber Isobutyljodid liefert mit Brom Isobutylenbromid $(CH_3)_2.CHBr.CH_2Br$ (LINNEMANN, *A.* 162, 34).

Tertiäres Butylbromid $(CH_3)_3.CBr$ bildet sich beim Erhitzen von Isobutylbromid auf 240° (ELTEKOW, *B.* 8, 1244), indem Letzteres in C_4H_8 und HBr gespalten wird, die sich zu tertiärem Bromid vereinigen.

Butan und Brom geben bei 100° $C_4H_8Br_2$ (Siedep.: 155—162°) (CARIUS, *A.* 126, 215).

5. Amylbromide $C_5H_{11}Br$.

Primäre. 1. Normales. Siedep.: 128,7°; spec. Gew. = 1,246 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 73).

2. Isoamylbromid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Br$. Siedep. 120,4° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,2358 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348).

3. Actives Amylbromid. Siedep.: 117—120°; spec. Gew. = 1,225 bei 15°.

Secundäre. 1. $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$. Siedep.: 113°. Entsteht auch durch Erhitzen von Isoamylbromid auf 230° (ELTEKOW).

2. $CH_3.CHBr.CH(CH_3)_2$. Siedep. 115—116° (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 357, *Ж.* 9, 201).

Tertiäres $CH_3.CH_2.CBr.(CH_3)_2$. Siedep.: 108—109° (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexylbromide $C_6H_{13}Br$.
Normales. (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 137). Siedep. 155,5° (cor.) bei 743,8 mm; spec. Gew. = 1,1935 bei 0°; = 1,1725 bei 20°.

Gebromtes Hexylbromid $C_6H_{12}Br_2$. — *Bildung.* Aus Normalhexan und Brom (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 411). Siedep.: 210—212°.

Secundäres $C_4H_9.CHBr.CH_3$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Normalhexan (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250). — Siedep.: 143—145°.

7. Heptylbromide $C_7H_{15}Br$.
Normales (aus Önanthylalkohol). Siedep.: 178,5 bei 750,6 mm. Spec. Gew. = 1,133 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 3).

Secundäres $C_5H_{11}.CHBr.CH_3$. — *Bildung.* Beim Behandeln von Normalheptan mit Brom bei Siedehitze (SCHORLEMMER, *A.* 188, 253). — Siedep.: 165—167°.

8. Octylbromide $C_8H_{17}Br$.
Normales. Flüssig. Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 1,116 bei 16° (ZINCKE, *A.* 152, 5).

Secundäres $C_6H_{13}.CH(CH_3)Br$. *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol und Bromphosphor (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 130).
Siedep.: 191° (CHAPMAN, *J.* 1865, 514).

9. Hendekatylbromid $C_{11}H_{23}Br$. Methylnonylcarbinolbromid $C_9H_{19}.CH(CH_3)Br$ zerfällt bei der Destillation in HBr und Undekatylen $C_{11}H_{22}$ (GIESECKE, *Z.* 1870, 431).

10. Cetylbromid $C_{16}H_{33}Br$. Schmelzp.: 15° (FRIDAU, *A.* 83, 15).

3. Jodide.

Man stellt die Jodide durch Erwärmen der Alkohole mit PJ_3 dar oder zweckmäfsiger: man sättigt die Alkohole kalt mit Jodwasserstoffgas und erwärmt hierauf im Wasserbade. Die zwei- und mehratomigen Alkohole geben bei der Destillation mit überschüssiger, wässriger Jodwasserstoffsäure stets ein secundäres Jodid. — Von Chlor und Brom werden die Jodide unter Abscheidung von Jod in Chloride oder Bromide übergeführt.

1. Methyljodid CH_3J. — *Darstellung.* Wie bei Jodäthyl.
Siedep.: 44°. Spec. Gew. = 2,1992 (bei 0°) (PIERRE, *A.* 56, 147); = 2,2677 bei 15°. 1 Vol. löst sich in 125 Vol. Wasser von 15° (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 569). — Setzt sich beim Erhitzen mit Weingeist auf 125° um in Jodäthyl und Methyläthyläther $2C_2H_6O + CH_3J = C_2H_5J + C_2H_5OCH_3 + H_2O$ (BUSSE, KRAUT, *A.* 177, 272). — 1 Thl. Jodmethyl mit 15 Thln. Wasser auf 100° erhitzt zerfällt quantitativ in HJ und Holzgeist (NIEDERIST, *A.* 196, 530).

Methylenjodid CH_2J_2. — *Bildung.* Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A. ch.* [3] 53, 313). Beim Erhitzen des Jodoforms für sich oder mit Jod (HOFMANN, *A.* 115, 267); aus Chloroform oder Jodoform und Jodwasserstoff (LIEBEN, *Z.* 1868, 712).

Darstellung. Man erhitzt 50 g CHJ_3 mit 200 g HJ (Siedep.: 127°) zum Kochen und trägt allmählich Stücke Phosphor ein, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr bräunt. Dann wird wieder CHJ_3 und Phosphor eingetragen u. s. f. (BAEYER, *B.* 5, 1095).

Gelbliche Flüssigkeit, siedet bei 180° unter theilweiser Zersetzung. Bildet bei 0° Blätter, die bei + 4° schmelzen. Spec. Gew. = 3,342 bei 5°. Mit Wasser und Kupfer auf 100° erhitzt, entstehen Aethylen und Homologe (BUTLEROW, *A.* 120, 356).

Jodoform CHJ_3. — *Bildung.* Entsteht aus Alkohol, Alkali und Jod (SERULLAS, *A. ch.* [2], 22, 72; 25, 311; BOUCHARDAT, *A.* 22, 225). (Reaktion auf Weingeist.) In

gleicher Weise aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. s. w., d. h. aus Körpern, welche die Gruppen $CH_3.CO.C$ . . ., $CH_3.CH(OH).C$ . . . enthalten (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218, 377).

Darstellung. 32 Thle. K_2CO_3 werden in 80 Thln. H_2O gelöst, 16 Thle. Weingeist (95 %) hinzugegeben, auf 70° erwärmt und allmählich 1 Thl. Jod hinzugefügt. Nach völliger Entfärbung wird das CHJ_3 abfiltrirt und im Filtrat das Jodkalium durch 16 bis 24 Thle., HCl und 2—3 Thle. $K_2Cr_2O_7$ zerlegt. Man neutralisirt mit K_2CO_3, fügt dann noch 32 Thle. K_2CO_3, 16 Thle. Weingeist und 6 Thle. Jod hinzu (ROTHER, *J.* 1874, 317).

Gelbliche Blättchen, aus 6seitigen, hexagonalen Tafeln bestehend (RAMMELSBERG, KOKSCHAROW, *J.* 1857, 431). Schmelzp.: 119°. Verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. Giebt mit Natriumalkoholat: Methylenjodid, Aethylmilchsäure und Akrylsäure (BUTLEROW, *A.* 114, 204). — Jodoform und PCl_5 bilden Chloroform: $2\,CHJ_3 + 3\,PCl_5 = 2\,CHCl_3 + 3\,PCl_3 + 6\,J$.

Jodkohlenstoff CJ_4. — *Bildung.* Aus CCl_4 und AlJ_3 (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 109; *A.* 172, 173). Dunkelrothe, reguläre Oktaëder. Spec. Gew. = 4,32 bei 20°. Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft. Durch HJ, oder beim Kochen mit Wasser, entsteht Jodoform.

Gemischte Jodide. — a) $CHCl_2J$. *Bildung.* Aus Jodoform und Sublimat oder PCl_5 (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576). — Flüssig, siedet bei 131°; spec. Gew. = 2,454 bei 0° (BORODIN, *A.* 126, 239). — b) $CHBr_2J$. *Bildung.* Aus Jodoform und Brom (SERULLAS; BOUCHARDAT). — Flüssig, erstarrt bei 0° zu Krystallen, die bei über + 6° schmelzen.

2. Aethyljodid C_2H_5J. — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. rothen Phosphor mit 5 Thln. Weingeist (90 %) und trägt allmählich 10 Thle. Jod ein (BEILSTEIN, *A.* 126, 250).

Flüssig, Siedep.: 72,34°, spec. Gew. = 1,9444 bei 14,5° (LINNEMANN, *A.* 160, 204). Fällt Silbersolution schon in der Kälte. Sehr geeignet zu doppelten Umsetzungen mit Silbersalzen, Metallen, Ammoniak etc. Durch Brom wird sofort Jod ausgeschieden und C_2H_5Br gebildet. Chlorjod bildet Chloräthyl und Jod: $C_2H_5J + ClJ = C_2H_5Cl + J_2$. Salzsäure ist ohne Wirkung auf Jodäthyl, aber Chloräthyl setzt sich mit HJ leicht um in C_2H_5J und HCl (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). — Bei überschüssigem HJ entsteht (bei 150°) Aethan: $C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2$. — Silber entzieht Jod und bildet Butan (Diäthyl) $2\,C_2H_5J + 2\,Ag = C_4H_{10} + 2\,AgJ$. — Jodäthyl, mit Wasser auf 150° erhitzt, bildet Aether $(C_2H_5)_2O$ (REYNOSO, *J.* 1856, 567).

Jodäthylen $CH_3.CHJ_2$. — *Bildung.* Aus Chloräthyliden und Jodaluminium (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 164; *B.* 7, 731); durch Vereinigung von Acetylen CH⋮CH mit 2 HJ (BERTHELOT, *A.* 132, 122; SEMENOW, *Z.* 1865, 725); aus Bromäthylen CH_2:CHBr und HJ (FRIEDEL, *B.* 7, 823).

Bei 177—179° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,84 bei 0°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_2H_3J.

3. Propyljodide C_3H_7J. **Normales.** Siedep.: 102,2° (cor.); spec. Gew. = 1,784 bei 0°; = 1,7472 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 160, 240; — Siedep.: 101,7° bei 740,9 mm; spec. Gew. = 1,7427 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 15). — Siedep., Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22).

Secundäres $(CH_3)_2.CHJ$. Bei der Destillation von Propylenglykol $CH_3.CH(OH).CH_2OH$ (WÜRTZ, *A. Spl.* 1, 381), oder Glycerin (ERLENMEYER, *A.* 126, 305; 139, 211) mit wässriger Jodwasserstoffsäure; aus Jodallyl und HJ (SIMPSON, *A.* 129, 127); — durch Vereinigen von Propylen C_3H_6 mit HJ (BERTHELOT, *A.* 104, 184; ERLENMEYER, *A.* 139, 228; BUTLEROW, *A.* 145, 275); — aus Propylenchlorojodid $C_3H_6.ClJ$ und HJ (SOROKIN, *Z.* 1870, 519).

Darstellung. 300 g Jod, 200 g Glycerin (spec. Gew. = 1,25) und 160 g Wasser werden allmählich mit 55 g weifsen Phosphor versetzt. Man destillirt hierauf, so lange als noch ölige Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird zurückgegossen und abermals destillirt. Das nun mit Sodalösung und Wasser gewaschene Oel wird mit $CaCl_2$ entwässert und rektificirt. Man sättigt dasselbe mit Jodwasserstoffgas und lässt über Nacht stehen (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 364).

Siedep.: 89,5 (cor.); spec. Gew. = 1,7109 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 50). — Siedep.: 88,6—88,9° bei 737,2 mm; spec. Gew. = 1,7033 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 15). — (Siedep., Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22). — Zerfällt beim Erhitzen mit 15 Thln. Wasser im Rohr auf 100° leicht in HJ und Isopropylalkohol (NIEDERIST).

4. Butyljodide C_4H_9J.

Primäre. 1. Normales $CH_3.CH_2CH_2.CH_2J$. Siedep.: 129,8° (cor.); spec. Gew. = 1,643 bei 0°, = 1,5909 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 196). — Siedep.: 130,4—131,4°

bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6166 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 21). — Zerfällt mit JCl_3 bei 250° glatt in Perchloräthan. $C_4H_9J + 22Cl = 2C_2Cl_6 + 9HCl + ClJ$ (KRAFFT, *B.* 10, 805).

2. Isobutyljodür $(CH_3)_2.CH.CH_2J$. Siedep.: 120,0° (cor); spec. Gew. = 1,6401 bei 0°; = 1,6081 bei 19,5° (LINNEMANN, *A.* 160, 240; 192, 69). — Siedep.: 119,4—120,4° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6056 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 21).

Secundäres $C_2H_5.CH(CH_3)J$. — *Bildung.* Aus Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ und HJ (LUYNES, *Bl.* 2, 3); aus Aethylchloräther $C_2H_3Cl(C_2H_5)OC_2H_5$ und HJ bei 140° (LIEBEN, *A.* 150, 96); aus Normalbutylen und HJ (WÜRTZ, *A.* 152, 23).

Siedep.: 117—118° (LUYNES), 119—120° (LIEBEN); spec. Gew. = 1,6263 bei 0°, = 1,5952 bei 20°; = 1,5787 bei 30° (gegen Wasser von 0°) (LIEBEN); 1,632 bei 0°; = 1,604 bei 20° (LUYNES).

Tertiäres $(CH_3)_3.CJ$. Siedet nicht unzersetzt bei 98—99°. Zerfällt leicht (durch Silberoxyd, Kali, Erhitzen mit Zink und Wasser) in HJ und Isobutylen (BUTLEROW, *Z.* 1867, 362). — Mit ZnO in Berührung entsteht Isotributylen $C_{12}H_{24}$. — Setzt sich mit Wasser schon in der Kälte um in HJ und Trimethylcarbinol $C_4H_9(OH)$.

5. Amyljodide $C_5H_{11}J$.

Primäre. 1. Normales $CH_3(CH_2)_3.CH_2J$. Siedep.: 155,4° bei 739,3 mm (cor.); spec. Gew. = 1,5435 bei 0°; = 1,5174 bei 20°; = 1,4961 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74).

2. Isoamyljodid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J$. Siedep.: 148,2° (cor.); spec. Gew. = 1,4676 bei 0°; = 1,4387 bei 22,3° (KOPP, *A.* 95, 345); 1,5087 bei 15,8° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7); 1,4734 bei 20° (HAGEN, *P.* 123, 595).

3. Actives Amyljodür $CH_3CH(C_2H_5).CH_2J$ (?). Siedep.: 144—145°; spec. Gew. = 1,54 bei 15° (LEBEL, *Bl.* 25, 545).

Secundäre. 1. Methylpropylcarbinoljodür $CH_3.CH(C_3H_7).J$. Siedep.: 144 bis 145°; spec. Gew. = 1,539 bei 0° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 318); = 1,5219 bei 11° (WÜRTZ, *A.* 148, 132).

2. Methylisopropylcarbinoljodür $CH_3.CH(C_3H_7)J$. — *Bildung.* Aus Isopropyläthylen C_5H_{10} und HJ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 199; *A.* 190, 356). — Siedep.: 137 bis 139°. Geht beim Behandeln mit Bleioxyd und Wasser in Dimethyläthylcarbinol über.

3. Diäthylcarbinoljodür $(C_2H_5)_2CH.J$. Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 1,528 bei 0°; = 1,501 bei 20° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 317).

Tertiäres. Dimethylcarbinoljodür $(CH_3)_2(C_2H_5)J$. *Bildung.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HJ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 156; *A.* 190, 337); beim Erwärmen von Methylisopropylcarbinoljodür mit HJ (WINOGRADOW, *A.* 191, 131).

Siedep.: 127—128° bei 737,8 mm; spec. Gew. = 1,524 bei 0°; = 1,497 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexyljodide $C_6H_{13}J$.

Normales $CH_3(CH_2)_4.CH_2J$. — *Darstellung.* Aus normalem Hexylalkohol und HJ.

Siedep.: 179,5°; spec. Gew. = 1,4115 bei 17,5 (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 196). Siedep.: 181,4° (cor.) bei 746,8 mm; spec. Gew. = 1,4607 bei 0°; = 1,4363 bei 20° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 138). — Hexylalkohol (aus Petroleumhexan) gab ein Jodür, welches bei 172—175° siedete und ein spec. Gew. = 1,431 bei 19° hatte (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 526).

Secundäre. 1. $CH_3.(CH_2)_3.CHJ.CH_3$. — *Bildung.* Aus Mannit oder Dulcit (WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1861, 731; 1862, 480) und HJ; — aus Hexylen (gebildet durch Zerlegen von zweifach-jodwasserstoffsaurem Diallyl mit Natrium) und HJ (WÜRTZ, *A.* 132, 306); — aus Diallyloxyd $(C_3H_5)_2O$ (Siedep.: 93°) und HJ bei 100° (JEKYLL, *J.* 1870, 449).

Darstellung. Man destillirt 24 g Mannit mit 300 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) im raschen Kohlensäurestrome (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 130). — Man übergiefst 95,7 g mit Jod 86 ccm Wasser, fügt allmählich 20 Thle. weifsen Phosphor und dann noch 10 g rothen Phosphor hinzu, verdrängt die Luft durch CO_2, erwärmt gelinde und trägt abwechselnd 50 Thle. Mannit und 10 Thle. rothen Phosphor hinzu. Der Phosphor muss stets im Ueberschusse gehalten werden. Zuletzt wird im CO_2-Strome abdestillirt. — Die übergehende Jodwasserstoffsäure giefst man von Zeit zu Zeit in die Retorte zurück (HECHT, *A.* 165, 148).

Siedep.: 167° (i. D.) bei 721,3 mm; spec. Gew. = 1,4526 bei 0° (HECHT). — Giebt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 240° Perchlorbenzol C_6Cl_6, neben CCl_4, C_2Cl_6 und C_4Cl_6

(KRAFFT, *B.* 9, 1085). — Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt (HECHT, *B.* 11, 1421). — Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit 45 Thln. Wasser in HJ, secundären Hexylalkohol und etwas Hexylen (NIEDERIST, *B.* 196, 351).

2. Methylpseudobutylcarbinoljodür $(CH_3)_3C.CH(CH_3)J$. — *Bildung.* Aus Pinakolinalkohol mit PJ_2 (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

Siedep.: 140—144°; spec. Gew. = 1,4739 bei 0°; = 1,4420 bei 25°. Zerfällt bei der Destillation mit Wasser zum Theil in HJ und Hexylen C_6H_{12} (Siedep.: 70°).

3. Aethylpropylcarbinol $C_2H_5.CH(C_3H_7)J$. — *Bildung.* Aus Aethylpropylcarbinol und HJ (OECHSNER, *Bl.* 25, 9). — Siedep.: 164—166°.

Das Hexyljodid aus Dichloräther (resp. Diäthyläthyläther $C_2H_3(C_2H_5)_2.OC_2H_5$ etc.) siedet bei 100° bei 70 mm (LIEBEN, *A.* 178, 18).

Das Hexylen aus Fuselöl verbindet sich mit HJ zu einem Hexyljodid, das gegen 150° siedet (WÜRTZ, *A.* 128, 228).

Tertiäre. 1. Dimethylpropylcarbinoljodid $(CH_3)_2.C(C_3H_7)J$. — *Bildung.* Aus Dimethylpropylcarbinol oder Dimethyläthyläthylen $(CH_3)_2.C:CH(C_2H_5)$ und HJ (JAWEIN, *A.* 195, 254). — Siedep.: 142°.

2. Dimethylisopropylcarbinoljodür $(CH_3)_2.C(C_3H_7)J$. — *Bildung.* Aus Tetramethyläthylen und HJ (PAWLOW, *Ж.* 10, 288; *A.* 196, 125). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Spec. Gew. = 1,3939 bei 0°; = 1,3725 bei 19°.

7. Heptyljodide $C_7H_{15}J$.

Normales $CH_3(CH_2)_5.CH_2J$. — 1. Aus Önanthylalkohol (CROSS, *A.* 189, 4). — *Darstellung.* s. JOURDAN, *A.* 200, 104.

Siedep.: 201° bei 754,8 mm. Spec. Gew. = 1,346 bei 16° (C.)

2. (?) Aus Heptylalkohol [aus dem Heptan (Siedep.: 98°) des Steinöles]. Siedep.: 190° (SCHORLEMMER, *A.* 127, 316).

Secundäre. 1. Dipropylcarbinoljodür $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CHJ$. — *Bildung.* Aus Dipropylcarbinol (aus Butyron dargestellt) mit HJ (FRIEDEL, *J.* 1869, 514). — Siedep.: 185°.

2. Methylisoamylcarbinoljodür $CH_3.CH(C_5H_{11})J$. — Siedet nicht unzersetzt bei 165—175° (ROHN, *A.* 190, 313).

3. Das Heptylen (aus Petroleumheptan) verbindet sich mit HJ zu einem bei 170° siedenden Jodür (SCHORLEMMER, *A.* 127, 318).

Tertiäres. Dimethylpseudobutylcarbinoljodür $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2J$. — *Bildung.* Aus Pentamethyläthol und HJ (BUTLEROW, *A.* 177, 184). — Camphorähnliche Masse. Schmelzp.: 140—142°. Giebt mit alkoholischem Kali Heptylen.

8. Octyljodide $C_8H_{17}J$.

Normales $CH_3.(CH_2)_6.CH_2J$. — *Darstellung.* Aus Normaloctylalkohol und HJ (MÖSLINGER, *A.* 185, 55).

Siedep.: 220—222°. Spec. Gew. = 1,338 bei 16° (ZINCKE, *A.* 152, 5).

Secundäre. 1. Methylhexylcarbinoljodür $CH_3.CH(C_6H_{13})J$. — Siedep.: 210°. Spec. Gew. = 1,310 bei 16° (BOUIS, *J.* 1855, 326).

2. Aus Caprylen C_8H_{16} und HJ. — Siedet bei 120° im Vacuum. Spec. Gew. = 1,33 bei 0° (CLERMONT, *Z.* 1868, 492).

Tertiäres. Isodibutoljodür $(CH_3)_2.C.CH_2.C(CH_3)_2J$. Aus Diisobutylen und HJ (BUTLEROW, *A.* 189, 52).

9. Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$ bildet blättrige Krystalle, die bei 22° schmelzen (FRIDAU, *A.* 83, 22).

10. Myricyljodid $C_{30}H_{61}J$. Blättchen, Schmelzp.: 69,5° (PIEVERLING, *A.* 189, 347).

4. Fluoride.

1. Methylfluorid CH_3Fl. Gas, das beim Erwärmen von $CH_3.K.SO_4$ mit KFl entweicht. Greift das Glas nicht an; 100 Vol. Wasser lösen bei 15° 166 Vol. CH_3Fl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 59).

2. Aethylfluorid C_2H_5Fl. Gas. Entsteht beim Erwärmen von $C_2H_5.K.SO_4$ mit KFl.HFl (FREMY, *A.* 92, 247).

5. Cyanide (s. Säurenitrile).

Cyanoform $CH(CN)_3$. (FAIRLEY, *A. Spl.* 3. 373; PFANKUCH, *J. pr.* [2], 4, 38; 6, 97). *Bildung.* Aus $CHCl_3$, KCy und Alkohol bei 130°. — Kleine Nadeln, zerfällt mit HCl in NH_3 und die dreibasische Methintricarbonsäure $CH(CO_2H)_3$.

$2CH(CN)_3.3HgJ_2$ entsteht beim Erhitzen von CHJ_3 mit $HgCy_2$ und Alkohol auf 120° und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit $(NH_4)_2S$ wird daraus $CH(CN)_3.3NH_4J$ gebildet, das in zerfliefslichen Würfeln krystallisirt.

CLAUS (*B.* 9, 225) vermochte diese Körper nicht zu erhalten.

6. Ueberchlorsäureäther.

Ueberchlorsäureäthyläther $C_2H_5.ClO_4$. — *Darstellung.* Durch Destillation von Baryumperchlorat mit ätherschwefelsaurem Baryum. — Oel, zersetzt sich im trocknen Zustande schon beim Uebergiefsen, aus einem Gefäfs in ein anderes, mit heftiger Explosion. Unter einer Schicht Wasser lässt es sich destilliren und siedet dann bei 74° (ROSCOE, *A.* 124, 124).

7. Salpetersäureäther.

Da freie Salpetersäure auf die Alkohole oxydirend einwirkt, so können die Salpeteräther nur unter gewissen Bedingungen erhalten werden. CHAPMAN, SMITH, (*Z.* 1868, 174) lassen die Alkohole in ein durch Eis gekühltes Gemisch von 1 Vol. HNO_3 (spec. Gew. = 1,36) und 3 Vol. concentrirte H_2SO_4 eintropfen. CHAMPION (*J.* 1874, 315) behandelt die Aetherschwefelsäuren mit einem Gemenge von 1 Thl. HNO_3 und 2—3 Thl. H_2SO_4. — Ueber den Siedepunkt erhitzt, zersetzen sich die Salpeteräther unter Explosion.

Verhalten salpetersaurer Aether: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 431.

1. Salpetersäuremethyläther $CH_3.NO_3$.

Darstellung. 200 ccm reiner Holzgeist werden mit 40 g salpetersaurem Harnstoff und 150 ccm reiner Salpetersäure (1,31) bis auf $^1/_3$ abdestillirt. Zum Rückstande giefst man 170 ccm CH_4O und 130 ccm HNO_3, destillirt wieder ab und giebt endlich noch 150 ccm CH_4O, 110 ccm HNO_3 und 10 g salpetersauren Harnstoff zum Rückstande und destillirt (C. LEA, *J.* 1862, 387).

Bei 66° siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,182 bei 20° (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 28). Bildet mit festem Kali Methyläther $(CH_3)_2O$ (BERTHELOT, *A.* 113. 80). Salpetersäure-Methyläther wird in der Farbenindustrie anstatt des Jodmethyls benutzt. Er explodirt durch Erhitzen und durch Schlag. Mit dem 2- bis 3fachen Gewicht Holzgeist verdünnt, explodirt er nicht.

2. Salpetersäureäthyläther (Salpeteräther) $C_2H_5.NO_3$.

Darstellung. 400 g reine HNO_3 (spec. Gew. = 1,40, und vorher mit $^1/_{100}$ ihres Gewichtes an salpetersaurem Harnstoff aufgekocht) werden mit 300 g absolutem Alkohol und 100 g salpetersaurem Harnstoff zur Hälfte abdestillirt. Man lässt dann ein Gemisch von 400 g HNO_3 und 300 g Alkohol in dem Mafse in die Retorte tropfen, als der Inhalt abdestillirt (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 220. — Vgl. BERTONI, *J.* 1876, 333).

Flüssig, siedet bei 86,3° bei 728,4 mm. Spec. Gew. = 1,1322 bei 0°; = 1,1123 bei 15,5° (KOPP, *A.* 98, 367). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen Hydroxylamin und andere Basen (LOSSEN). Schwefelwasserstoff bildet Mercaptan: $C_2H_5.NO_3 + 5H_2S = C_2H_5.SH + NH_3 + 3H_2O + S_4$ (E. Kopp, *A.* 64, 320).

Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Calcium mit Salpeter entsteht kein freier Salpeteräther, sondern eine Verbindung desselben mit Aldehyd.

3. Salpetersäureisopropyläther $C_3H_7.NO_3$. Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 1,054 bei 0° (SILVA, *A.* 154, 256).

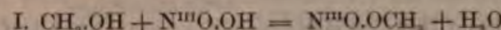
4. Salpetersäureisobutyläther $C_4H_9.NO_3$. Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,0384 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433).

5. Salpetersäureisoamyläther $C_5H_{11}NO_3$. Siedep.: 147—148°; sqec. Gew. = 1,000 bei 7,5° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 174). Siedep.: 130° (WÜRTZ, *A.* 93, 120).

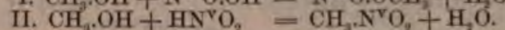
6. Salpetersäurecetyläther $C_{16}H_{33}.NO_3$. Oelige Flüssigkeit; erstarrt bei 10—12°; spec. Gew. = 0,91 (CHAMPION, *Z.* 1871, 469).

8. Salpetrigsäureäther und Nitrocarbüre $C_nH_{2n+1}NO_2$.

Die Vereinigung der salpetrigen Säure mit Alkoholen, nach der Gleichung $C_nH_{2n+1}.OH + HNO_2 = C_nH_{2n+1}NO_2 + H_2O$, kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder lagert sich die NO_2-Gruppe vermittelst des Sauerstoffes oder vermittelst des Stickstoffes an das Alkyl C_nH_{2n+1}.



$$\text{I. } CH_3.OH + N^{III}O.OH = N^{III}O.OCH_3 + H_2O$$

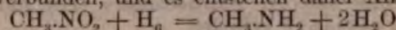


$$\text{II. } CH_3.OH + HN^{V}O_2 = CH_3.N^{V}O_2 + H_2O.$$

Verbindungen der ersteren Art sind die wahren Salpetrigsäureäther. Sie entstehen ausschliefslich bei der Einwirkung von freier salpetriger Säure auf Alkohole. Es sind leicht flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten, die sich nicht mit Alkalien verbinden, sondern von ihnen verseift werden, und welche bei Reduktionen (z. B. mit Zinn und Salzsäure) allen Stickstoff in der Form von NH_3 oder Hydroxylamin ausgeben. Verhalten der salpetrigsauren Aether: Chapman, Smith, *Z.* 1868, 172.

Diejenigen Verbindungen, in welchen der Stickstoff der NO_2-Gruppe am Alkyl haftet, — die Nitrocarbüre — werden bei der Wechselwirkung von Silbernitrit und Alkyljodüren erhalten. Dabei ist aber die Natur des Jodürs von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaktion. Jodmethyl und $AgNO_2$ liefern ausschliefslich Nitromethan; mit Jodäthyl entsteht aufser Nitroäthan auch noch Salpetrigsäureäthyläther, und dasselbe findet bei den nächsten Homologen des Jodäthyls statt. Tertiäres Jodbutyl giebt aber wesentlich Salpetrigsäureäther und nur sehr wenig Nitrobutan. Eine Spaltung des Jodürs in C_nH_{2n} und HJ bei diesen Reaktionen anzunehmen, sowie eine darauf folgende Anlagerung von HNO_2 an C_nH_{2n} (Tscherniak, *A.* 180, 157), ist unwahrscheinlich. Dann dürfte nämlich aus Jodpropyl (und $AgNO_2$) nur Isopropylnitrit entstehen, weil bei der Addition von Säuren an die Homologen des Aethylens stets Aether von secundären (oder tertiären) Alkoholen resultiren. Im vorliegenden Falle erhält man aber Propylnitrit und Nitropropan (Meyer, Forster, *B.* 9, 529).

Die Nitrocarbüre sind Flüssigkeiten mit bedeutend höherem (um 80—90°) Siedepunkte, wie die isomeren Nitrite. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure bleibt der Stickstoff mit dem Kohlenstoff verbunden, und es entstehen daher Alkoholbasen.



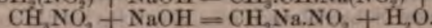
$$CH_3.NO_2 + H_6 = CH_3.NH_2 + 2H_2O$$

Nitromethan Methylamin.

Die Nitrogruppe verhält sich in den Nitrocarbüren wie ein stark saures Radikal, so dass der neben ihr befindliche Wasserstoff leicht durch Metalle — aber auch durch Haloïde — vertreten werden kann. Merkwürdigerweise kann aber nie mehr als ein Atom Wasserstoff auf einmal ersetzt werden. Besonders leicht erfolgt die Vertretung durch Natriumalkoholat, weil die entstehenden Natriumsalze in Alkohol wenig löslich sind und daher sofort ausfallen.



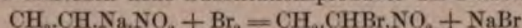
$$CH_3.CH_2(NO_2) + NaOH = CH_3.CH.Na(NO_2) + H_2O.$$



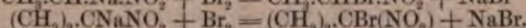
$$CH_3NO_2 + NaOH = CH_2Na.NO_2 + H_2O.$$

Primäre $R.CH_2(NO_2)$ und secundäre $RR_1CH(NO_2)$ Nitrocarbüre enthalten vertretbaren Wasserstoff. In den tertiären Nitrocarbüren $R_3.C(NO_2)$ enthält aber der mit der Nitrogruppe verbundene Kohlenstoff keinen Wasserstoff und diese Körper sind daher indifferent, unlöslich in Alkalien und nicht mit Basen verbindbar.

Durch Behandeln der Alkalisalze mit Chlor oder Brom treten Haloïde an die Stelle des Metalls, und es entstehen neue Substitutionsprodukte der Nitrocarbüre.

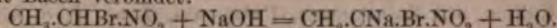


$$CH_3.CH.Na.NO_2 + Br_2 = CH_3.CHBr.NO_2 + NaBr$$



$$(CH_3)_2.CNaNO_2 + Br_2 = (CH_3)_2.CBr(NO_2) + NaBr.$$

Aus einem secundären Nitrocarbür entsteht auf diese Weise ein indifferenter Körper. Das Substitutionsprodukt des primären Nitrocarbürs ist aber eine starke Säure, die sich leicht mit Basen verbindet:

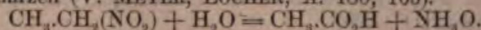


$$CH_3.CHBr.NO_2 + NaOH = CH_3.CNa.Br.NO_2 + H_2O.$$

Aus dem Metallsalze können durch Chlor und Brom abermals neue Derivate ($CH_3CBr_2.NO_2$ u. s. w.) dargestellt werden.

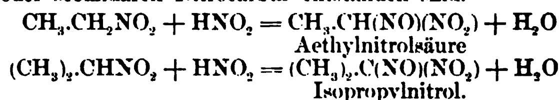
Ein primäres Nitrocarbür liefert demnach, bei abwechselndem Behandeln mit Brom und Kalilauge, zwei Bromnitroderivate, von denen das Monobromderivat saure Eigenschaften besitzt, das Dibromderivat aber indifferent ist. Ein secundäres Nitrocarbür liefert nur ein indifferentes Monobromderivat. Tertiäre Nitrocarbüre geben überhaupt kein Bromderivat.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140° zerfallen die primären Nitrocarbüre glatt in Hydroxylamin und eine Fettsäure, während die secundären Nitrocarbüre hierbei verharzen (V. Meyer, Locher, *A.* 180, 163).



$$CH_3.CH_2(NO_2) + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3O.$$

Salpetrige Säure wirkt, in statu nascendi, ein zweites Mal auf primäre und secundäre Nitrocarbüre ein und erzeugt Nitroso- oder Nitrolderivate. Dieselben haben wiederum entweder den Charakter einer Säure oder sind indifferent, je nachdem sie aus einem primären oder secundären Nitrocarbür entstanden sind.



$$CH_3.CH_2NO_2 + HNO_2 = CH_3.CH(NO)(NO_2) + H_2O$$
Aethylnitrolsäure
$$(CH_3)_2.CHNO_2 + HNO_2 = (CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + H_2O$$
Isopropylnitrol.

Die Nitrolsäuren bilden sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitrocarbüre. $CH_3.CBr_2(NO_2) + NH_3O = CH_3.CH(NO)(NO_2) + 2HBr$. Die Nitrolsäuren sind meist fest und lösen sich in Alkalien mit rother Farbe (charakteristische Reaktion). Ihre Salze sind wenig beständig. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Nitrolsäuren in Stickoxydul und eine Fettsäure.



$$CH_3.CH(NO)(NO_2) = CH_3.CO_2H + N_2O.$$

Die Nitrole $R_2.C(NO)(NO_2)$ sind ebenfalls fest; beim Erhitzen schmelzen sie zu einer blauen Flüssigkeit (charakteristisch).

Lässt man nicht freie salpetrige Säure auf die Nitrocarbüre einwirken, sondern behandelt man Bromnitrocarbüre mit Kaliumnitrit und Kalilauge, so resultiren Dinitrocarbüre



$$CH_3.CHBr(NO_2) + KNO_2 + KOH = CH_3.CK(NO_2)_2 + KBr + H_2O.$$

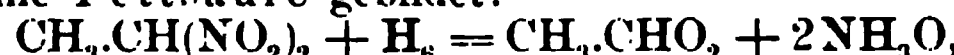
Dieselben Körper entstehen durch Oxydation der Nitrolkörper mit CrO_3, in essigsaurer Lösung:



$$(CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + O = (CH_3)_2.C(NO_2)_2$$

und durch Oxydation von Ketonen $(C_nH_{2n+1})_2CO$ mit Salpetersäure. Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ giebt hierbei Dinitroäthan $C_2H_4(NO_2)_2$, Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$ giebt Dinitropropan $C_3H_6(NO_2)_2$ u. s. f. Natürlich hat ein Dinitrocarbür $R.CH(NO_2)_2$ stark saure Eigenschaften, während ein Dinitroderivat, das keinen Wasserstoff neben den Nitrogruppen enthält, z. B. $(CH_3)_2.C(NO_2)_2$, ein indifferenter Körper ist.

Bei der Reduktion eines sauren Dinitrocarbürs (mit Zinn und Salzsäure) werden Hydroxylamin und eine Fettsäure gebildet:



$$CH_3.CH(NO_2)_2 + H_6 = CH_3.CHO_2 + 2NH_3O,$$

während ein neutrales Dinitrocarbür hierbei Hydroxylamin und ein Keton liefert:



$$(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + H_8 = (CH_3)_2CO + 2NH_3O + H_2O.$$

Diagnose der Alkohole. Das charakteristische Verhalten der Nitrocarbüre gestattet, durch einige leicht anzustellende Reaktionen, die nur wenig Material erfordern, die Constitution eines Alkohols festzustellen. Man destillirt das Jodür des Alkohols über Silbernitrit und versetzt das Destillat mit Kaliumnitrit und Kalilauge. Tritt nun auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Rothfärbung ein, so stammte das Jodür von einem primären Alkohol ab. Tritt Blaufärbung ein, so hat man das Jodür eines secundären Alkohols vor sich. Das Ausbleiben irgend einer Färbung deutet einen tertiären Alkohol an. Zum Versuch genügen $^1/_3$—1 g Jodür (MEYER, LOCHER, *A.* **180**, 139).

Diese Reaktionen gelingen, bei primären Alkoholen, noch beim Octylalkohol (GUTKNECHT, *B.* 12, 622); bei secundären Alkoholen hören sie aber mit dem Gliede $C_6H_{14}O$ auf. Das secundäre Hexyljodür giebt bereits keine Farbenreaktion mehr (MEYER, *A.* 180, 143).

1. Salpetrigsäuremethyläther. Gas, siedet bei —12°.

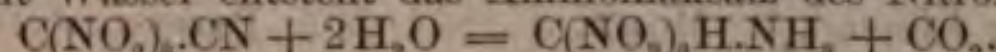
Nitromethan $CH_3.NO_2$ (Nitrocarbol). — *Bildung.* Aus CH_3J und $AgNO_2$, wobei kein isomeres salpetrigsaures Methyl entsteht (V. MEYER, *A.* 171, 32); durch Kochen von chloressigsaurem Kalium mit Kaliumnitrit (PREIBISCH, *J. pr.* [2] 8, 316).

Oel, sinkt in Wasser unter; Siedep.: 101°. Giebt mit alkoholischem Aetznatron einen Niederschlag von $CH_2(NO_2)Na + C_2H_6O$. Die Verbindung verliert über Schwefelsäure den Alkohol; ihre wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Der mit $HgCl_2$ erhaltene gelbe Niederschlag explodirt, im trocknen Zustande, beim Reiben mit großer Heftigkeit. (Die homologe C_2H_5-Verbindung ist nicht explosiv.) Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, zerfällt Nitromethan in CO und Hydroxylamin. $2CH_3NO_2 + H_2SO_4 = 2CO + NH_3O.H_2SO_4$.

Methazonsäure $C_2H_4N_2O_3$ ($= 2CH_3NO_2 - H_2O$). Ihr Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Nitromethan mit alkoholischem Natron. Die freie Säure bildet wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 58—60°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen (LECCO, *B.* 9, 705).

Methylnitrolsäure $CH_2(NO_2)(NO)$ entsteht, wie die Aethylnitrolsäure, aus Nitromethan, Kaliumnitrit und Schwefelsäure bei 0°. — In Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunkt: 64°. Zerfällt beim Erhitzen in N, NO_2 und Ameisensäure und beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in N_2O und Ameisensäure (TSCHERNIAK, *A.* 180, 166).

Nitroform $CH(NO_2)_3$ (SCHISCHKOW, *A.* 103, 364). — *Bildung.* Beim Kochen von Trinitroacetonitril mit Wasser entsteht das Ammoniaksalz des Nitroforms:



$$C(NO_2)_3.CN + 2H_2O = C(NO_2)_3H.NH_3 + CO_2.$$

Das freie Nitroform bildet weiße, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 15°. Starke Säure. Explodirt beim raschen Erhitzen. Mit Zinn und Salzsäure liefert es NH_3, $NH_2(OH)$, CNH und wenig N_2O (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 172).

Nitrokohlenstoff $C(NO_2)_4$ (SCHISCHKOW, *A.* 119, 248). — *Bildung.* Durch Lösen von Nitroform in einem erhitzten Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. — Weiße, bei 13° schmelzende Krystalle, die bei 126° unzersetzt sieden. Unlöslich in Wasser; nicht entzündlich.

Chlornitromethan $CH_2(NO_2)Cl$. — *Bildung.* Aus Natriumnitromethan und Chlorwasser. — Oel. Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,466 bei 15°. Löslich in 20 Theilen H_2O, leicht löslich in Kalilauge (TSCHERNIAK, *B.* 8, 608).

Dichlordinitromethan $C(NO_2)_2Cl_2$. — *Bildung.* Durch Destillation von Naphtalinchlorid $C_{10}H_8Cl_4$ mit concentrirter HNO_3. — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen Dämpfe die Augen reizen. Siedep.: über 100°, spec. Gew. = 1,685 bei 15° (MARIGNAC, *A.* 38, 16).

Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$. — *Bildung.* Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* 66, 241); bei der Destillation von Weingeist mit Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure (KEKULÉ, *A.* 101, 212) oder von Chloral mit concentrirter Salpetersäure (KEKULÉ, *A.* 106, 144).

Darstellung. 45 Theile frischer Chlorkalk mit Wasser zum Brei angerührt, werden mit einer 30° warmen, gesättigten Lösung von 4,5 Theilen Pikrinsäure vermischt. Sobald die heftige Reaktion vorüber ist, destillirt man das Chlorpikrin ab (HOFMANN, *A.* 139, 111).

Flüssig, Siedep.: 112,8° bei 743 mm (COSSA, *J.* 1872, 298); 111,91° (cor.); spec. Gew. = 1,69225 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE (*Soc.* 37, 198). 1 Vol. Alkohol [von 80,5 %] löst 3,7 Vol. Chlorpikrin (COSSA). Besitzt einen heftigen, zu Thränen reizenden Geruch. Giebt mit Eisen und Essigsäure Methylamin (GEISSE, *A.* 109, 282). Giebt mit KCy: $C(NO_2)ClCy_2$. Verhalten gegen Kaliumbisulfit: GEISSE (l. c.).

Bromnitromethan $CH_2(NO_2)Br$. — *Bildung.* Aus Natriumnitromethan und Brom. — In Wasser unlösliche Flüssigkeit, von heftigem Geruche (wie Chlorpikrin). Siedep.: 143—144°. In Wasser unlöslich. Starke Säure (TSCHERNIAK, *A.* 180, 128). Das Kalisalz giebt mit Brom (neben in Natron unlöslichem Brompikrin):

Dibromnitromethan $CH(NO_2)Br_2$. Aeußerst stechend riechendes Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 155—160°. Destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt. Löslich in Natronlauge (TSCHERNIAK, *A.* 180, 130).

Brompikrin $C(NO_2).Br_3$. — *Bildung.* Aus Pikrinsäure und Bromkalk (STENHOUSE, *A.* 91, 307; GROVES, BOLAS, *A.* 155, 253). Aus Nitromethan mit Brom und Kalilauge (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 122).

Darstellung. 4 Theile CaO werden mit 50 Theilen H_2O übergossen, nach dem Erkalten, 6 Thle. Br allmählich zugesetzt und hierauf noch 1 Theil Pikrinsäure. Das Gemenge wird rasch destillirt (G., B.).

Prismatische Krystalle von heftigem Geruche, die bei 10,25° schmelzen und im Vacuum unzersetzt sieden. Spec. Gew. = 2,811 bei 12,5° (B., G.). Giebt mit Brom: CBr_4.

Bromnitroform $C(NO_2)_3Br$. — *Bildung.* Aus Nitroform und Brom im Sonnenlicht (SCHISCHKOW, *A.* 119, 247). — Nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Wird unter 12° fest, zersetzt sich bei 140°; spec. Gew. = 2,8.

Chlordibromnitromethan $CCl(NO_2)Br_2$. — *Bildung.* Durch Lösen von $CH_2(NO_2)Cl$ in Kali und Versetzen mit Brom. — Nur im Wasserdampfe zu verflüchtigendes Oel; spec. Gew. = 2,421 bei 15°; in Kali unlöslich (TSCHERNIAK, *B.* 8, 610).

Dicyanchlornitromethan $C_3ClN_3O_2 = C(CN)_2Cl(NO_2)$. — *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlorpikrin mit KCy und Alkohol (BASSETT, *Z.* 1866, 590). — Wurde nicht rein erhalten. Beim Versetzen mit Silberlösung fällt die Verbindung $3C_3ClN_3O_2.4AgNO_3$ als orangefarbenes Pulver nieder. — $C_3ClN_3O_2.3PbO$.

2. Salpetrigsäureäthyläther $C_2H_5.ONO$. — *Bildung.* Aus Alkohol und HNO_3 oder HNO_2.

Darstellung. Das officinelle Präparat (Spiritus aetheris nitrosi, Spir. nitri dulcis, als Geschmackscorrigens verwendet) wird durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet. Es ist von wechselndem Gehalte. Auch durch Destillation von Alkohol mit Kupfer und Salpetersäure (E. KOPP) wird kaum ein reineres Produkt gewonnen; am besten übergiefst man 500 g KNO_2 mit 1 Liter Alkohol (45%) und fügt zu der durch Eis gekühlten Masse allmählich ein Gemenge von 500 g H_2SO_4, 500 g H_2O und 500 g Alkohol (FELDHAUS, *A.* 126, 71).

Bei 17° siedende Flüssigkeit (MOHR, *J.* 1854, 561; BROWN, *J.* 1856, 575). Spec. Gew. = 0,900 bei 15,5° (B.). Wird durch H_2S zersetzt nach der Gleichung: $C_2H_5ONO + 3H_2S = NH_3 + C_2H_6O + H_2O + 3S$ (E. KOPP, *A.* 64, 321). Salpetrigäther bildet mit aromatischen Amidoderivaten Diazoverbindungen.

Nitroäthan $CH_3.CH_2.NO_2$ (V. MEYER, *A.* 171, 1; 175, 88). — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrit entstehen Aethylnitrit und Nitroäthan in etwa gleicher Menge. — Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von äthylschwefelsaurem Kalium mit Natriumnitrit entsteht wenig Nitroäthan, neben Aethylnitrit und Aldehyd (LAUTERBACH, *B.* 11, 1225).

Brennbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 113—114° bei 737,1 mm; spec. Gew. = 1,0583 bei 13°. Verhält sich wie eine schwache Säure, giebt mit alkoholischem Natron (aber nicht mit Kali) einen Niederschlag von $C_2H_4(NO_2)Na$, aus dem durch doppelte Umsetzung andere Salze dargestellt werden können, z. B. mit Sublimatlösung das schön krystallisirende $C_2H_4(NO_2)HgCl$. Eisenchlorid erzeugt eine blutrothe Färbung. Das Natriumsalz ist im Wasser äufserst löslich, aber sehr schwer in Alkohol (charakteristische Reaktion). Es kann mit viel Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Für sich auf 100° erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von NH_3, HNO_2 ... Beim starken Erhitzen explodirt es. — Mit Eisen und Essigsäure geht das Nitroäthan in Aethylamin über. $C_2H_5.NO_2 + 6H = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O$. Mit concentrirter HCl auf 140° erhitzt zerfällt es glatt in Essigsäure und Hydroxylamin (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 163). Rauchende Schwefelsäure wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft ein und bildet Aethylendisulfonsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$. Phosphorige Säure erzeugt bei 100° Essigsäure und Ammoniak (GEUTHER).

Aethylnitrolsäure $CH_3.CH(NO_2)(NO)$. — *Bildung.* Aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur; aus Natriumnitroäthan und salpetriger Säure: $CH_3.CH(NO_2)Na + HNO_2 = CH_3.CH(NO_2)(NO) + H_2O$ (MEYER, *A.* 175, 98). Aethylnitrolsäure entsteht nicht durch Behandeln von Nitroäthan mit salpetriger Säure, auch nicht wenn mit H_2SO_4 versetztes Nitroäthan zu KNO_2 gegossen wird.

Darstellung. Nitroäthan wird in der äquivalenten Menge starker Kalilauge unter Abkühlung gelöst, etwas mehr als 1 Aequivalent KNO_2 hinzugefügt und allmählich H_2SO_4 zugegossen, bis die Rothfärbung verschwunden ist. Man schüttelt wiederholt mit Aether aus und verdunstet den Aether bei gewöhnlicher Temperatur.

Lichtgelbe, glänzende, zolllange, orthorombische Krystalle (aus Wasser oder aus Aether). Schmeckt stark süfs, reagirt sauer; schmilzt bei 81—82° unter voller Zersetzung. Zerfällt beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, in Essigsäure, Untersalpetersäure und Stickstoff: $2CH_3.CH(NO_2)(NO) = 2CH_3.CO_2H + NO_2 + N_3$. — PCl_5 ist in der Kälte ohne Wirkung. Zinn und Salzsäure bilden Hydroxylamin und Essigsäure (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 170). Natriumamalgam liefert Essigsäure, Ammoniak und Salpetersäure. Aethylnitrolsäure, mit überschüssiger concentrirter H_2SO_4 übergossen, zerfällt in Stickoxydul und Essigsäure (charakterisch): $CH_3.CH(NO_2)(NO) = CH_3.CO_2H + N_2O$. Aethylnitrolsäure zersetzt sich nur wenig beim Kochen mit Wasser. Mit Alkalien färbt sie sich roth. Ihre Salze sind meist unbeständig.

Bromnitroäthan $CH_3.CH(NO_2)Br$. — *Darstellung.* Nitroäthan wird mit der äquivalenten Menge Kalilauge versetzt und allmählich in 2 Atome Brom gegossen (TSCHERNIAK, *A.* 180, 126). Freies Nitroäthan reagirt nicht mit Brom. — In Wasser unlösliche, bei 146 bis 147° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Riecht wie Chlorpikrin. Schwache Säure; ihre Salze zersetzen sich schon in der Kälte unter Bildung von Brommetall.

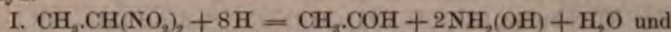
Dibromnitroäthan $CH_3.C(NO_2)Br_2$. — *Bildung.* Nitroäthan wird mit 4 Atomen Brom vermischt und allmählich Kalilauge hinzugefügt, bis zur Entfärbung. Die kalische Lösung mit Brom versetzt, giebt noch etwas Dibromnitroäthan (V. MEYER, *B.* 7, 1313). Aethylnitrolsäure wird mit Kali und Brom behandelt: $CH_3.CH(NO_2)(NO) + 4Br = CH_3.C(NO_2)Br_2 + 2HBr + NOBr$. Giefst man Brom (2 At.) in Kaliumnitroäthan, so entsteht nicht reines Bromnitroäthan, sondern man erhält einen Niederschlag von Nitro-, Bromnitro- und Dibromnitroäthan, weil das zunächst gebildete Bromnitroäthan — als stärkere Säure — das Nitroäthan aus der Kaliumverbindung abscheidet. Es entsteht daher $C_2H_4(NO_2)K + C_2H_4Br(NO_2) = C_2H_5(NO_2) + C_2H_3KBr(NO_2)$, und Letzteres wirkt sofort

mit Brom: $C_2H_3KBr(NO_2) + Br_2 = C_2H_3(NO_2)Br_2 + KBr$ (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 114).

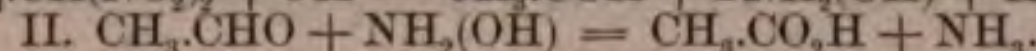
In Wasser unlösliche, bei 165° siedende Flüssigkeit. Indifferent. Löst sich nicht in Kali (Unterschied von Monobromnitroäthan).

Dinitroäthan $CH_3.CH(NO_2)_2$ (TER MEER, *A.* 181, 1). — *Bildung.* Bromnitro- oder Dibromnitroäthan mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali vermischt, giebt einen Niederschlag von Dinitroäthankalium. $C_2H_4Br(NO_2) + KNO_2 + KHO = C_2H_3(NO_2)_2K + KBr + H_2O$. — Beim Behandeln von Propion $(C_2H_5)_2CO$ mit concentrirter Salpetersäure (CHANCEL, *Bl.* 31, 504).

In Wasser etwas lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 185—186° (cor.); spec. Gew. = 1,3503 bei 23,5°. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak, Essigsäure und wenig Aldehyd.



I. $CH_3.CH(NO_2)_2 + 8H = CH_3.COH + 2NH_2(OH) + H_2O$ und



II. $CH_3.CHO + NH_2(OH) = CH_3.CO_2H + NH_3$.

Dinitroäthan ist eine starke Säure. Das Kaliumsalz $CH_3.C(NO_2)_2K$ bildet gelbe monokline Krystalle, die in kaltem Wasser oder Alkohol ziemlich schwer löslich sind; explodirt heftig durch Schlag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert das K-Salz gelbe, bei 149—150° schmelzende Nadeln ($CH_3.CH\langle{}^{N}_{N}\rangle O$?). — $CH_3.C(NO_2)_2.Ag$. Kleine, gelbe Blättchen; schwer löslich in Wasser.

Chlordinitroäthan $C_2H_3.Cl(NO_2)_2$ (?). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Salpetersäure auf 100° im Rohr (LAUTERBACH, *B.* 12, 677). — Flüssig.

Bromdinitroäthan $CH_3.CBr(NO_2)_2$. — *Bildung.* Aus Dinitroäthankalium und Brom (TER MEER).

Nur mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel; liefert mit alkoholischem Kali $C_2H_3(NO_2)_2K$ u. s. w.

3. Salpetrigsäurepropyläther C_3H_7ONO. — Siedep.: 43—46°; spec. Gew. = 0,935 bei 21° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Nitropropan $CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$ (MEYER, *A.* 171, 36). Mit Wasser nicht mischbares Oel. Siedep.: 125—127°. — $Na.C_3H_6NO_2$. Weifses Pulver.

Propylnitrolsäure $CH_3.CH_2.CH(NO_2)(NO)$ (MEYER, *A.* 175, 114). — *Bildung.* Aus Nitropropankalium, Kaliumnitrit und Schwefelsäure; aus salzsaurem Hydroxylamin und Dibromnitropropan (MEYER, LECCO, *B.* 9, 395). — Prismen, in Wasser und Aether sehr löslich. Schmelzp.: 60°. Bildet mit Alkalien eine rothe Lösung. Starke Säure, doch sind die Salze sehr unbeständig. Propylnitrolsäure schmeckt süfs, beifsend. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Propionsäure und Stickoxydul.

Bromnitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)Br$ entsteht, neben Dibromnitropropan, aus Nitropropan mit Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 116). — Bei 160—165° siedendes, in Kali lösliches Oel.

Dibromnitropropan $CH_3.CH_2.C(NO_2)Br_2$. In Kali unlösliches, bei 184—186° siedendes Oel (MEYER, TSCHERNIAK).

Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$ (TER MEER, *A.* 181, 19). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ durch Salpetersäure (CHANCEL, *Bl.* 31, 503). — *Darstellung.* Wie Dinitroäthan. — Bei 189° (cor.) siedendes Oel; spec. Gew. = 1,258 bei 22,5°. Starke, einbasische Säure. Zerfällt beim Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure und NO. Mit Reduktionsmitteln entstehen Propionsäure und Hydroxylamin. — Das Ammoniaksalz entwickelt beim Erhitzen reinen Stickstoff (Ch.).

Salpetrigsäureisopropyläther $(CH_3)_2.CH.O.NO$ (SILVA, *A.* 154, 255). Bei 45° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,856 bei 0°.

Pseudonitropropan $(CH_3)_2.CH.NO_2$ (MEYER, *A.* 171, 39). Siedep.: 115—118°. Erstarrt mit alkoholischem Aetznatron. Wird beim Erhitzen mit concentrirter HCl auf 100° total zerstört.

Pseudopropylnitrol $(CH_3)_2.C(NO_2)(NO)$ (MEYER, *A.* 175, 120). — *Darstellung.* Pseudonitropropan wird mit KNO_2 versetzt und verdünnte H_2SO_4 zugesetzt, wobei die Flüssigkeit sich tiefblau färbt. — Monokline, in Wasser und Alkalien unlösliche Krystalle. Schmilzt bei 76° zur blauen Flüssigkeit. Auch die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist blau. Aether löst nur Spuren. Zersetzt sich schon bei der Schmelztemperatur; verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. Natriumamalgam wirkt nicht auf in Wasser ver-

theiltes, wohl aber auf in Alkohol gelöstes Pseudopropylnitrol ein, unter Abscheidung von $NaNO_2$.

Brompseudonitropropan $(CH_3)_2.C(NO_2)Br$. — *Bildung.* Aus Pseudonitropropan, Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 112). — In Alkalien unlösliches Oel, von stechendem Geruch. Siedep.: 148—150°.

β-Dinitropropan $(CH_3)_2.C(NO_2)_2$. — *Bildung.* Durch Erhitzen von Pseudopropylnitrol auf 100°; durch Oxydation von Pseudopropylnitrol mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 147). — Campherartige Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur subliminen, bei 53° schmelzen und bei 185,5° (cor.) unzersetzt sieden. In Wasser sehr wenig löslich. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Aceton und Hydroxylamin $(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + 8H = (CH_3)_2.CO + 2NH_3O + H_2O$.

4. **Normales Nitrobutan** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2(NO_2)$. Siedep.: 151—152° (cor.) (ZÜBLIN, *B.* 10, 2083).

Dinitrobutan $C_3H_7.CH(NO_2)_2$. Nicht flüchtiges Oel. Die Salze sind nicht explosiv (ZÜBLIN). — $K.C_4H_7(NO_2)_2$. Goldgelbe Blättchen oder Tafeln. — $Ag.C_4H_7(NO_2)_2$. Tiefgelbe Blätter (aus heifsem Wasser) mit blauviolettem Dichroismus.

Normalbutylnitrolsäure $C_3H_7.CH(NO_2)(NO)$. Oel.

Bromnitrobutan $C_3H_7.CHBr(NO_2)$. Siedep.: 180—181° (cor.).

Dibromnitrobutan $C_3H_7.CBr_2(NO_2)$. Siedep.: 203—204° (cor.)

Bromdinitrobutan $C_3H_7.CBr(NO_2)_2$. Nicht flüchtiges Oel.

Salpetrigsaures Isobutyl $(CH_3)_2CH.CH_2.ONO$. Siedep.: 67°; spec. Gew. = 0,8945 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433).

Isonitrobutan $(CH_3)_2.CH.CH_2.NO_2$ (DEMOLE, *A.* 175, 142). Siedet bei 137—140°; giebt mit alkoholischem Aetznatron keinen Niederschlag.

Isobutylnitrolsäure $(CH_3)_2CH.CH(NO_2)(NO)$ ist ein Syrup, der sich mit Alkalien orangeroth färbt (DEMOLE).

Isodinitrobutan (ZÜBLIN, *B.* 10, 2087). Nicht flüchtiges Oel. Die Salze $K.C_4H_7(NO_2)_2$; — $Ag.C_4H_7(NO_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ sind nicht explosiv. — Isonitrobutan giebt mit Kali und Brom einen öligen Niederschlag von Isonitrobutan, **Brom-** und **Dibromnitrobutan.** — $(CH_3)_2CH.CH(NO_2)Br$ ist ölig; Siedep.: 173—175° (cor.) (ZÜBLIN); in Natron leicht löslich. — $(CH_3)_2CH.C(NO_2)Br_2$ ist ebenfalls ölig, aber in Wasser und Natron unlöslich; Siedep.: 180—185° (DEMOLE).

Bromdinitroisobutan $C_3H_7.C(NO_2)_2Br$. Campherähnlich. Schmelzp.: 38°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Alkalien äufserst leicht zersetzt unter Bildung von Isodinitrobutan (ZÜBLIN).

Secundäres Nitrobutan $CH_3.CH(NO_2).C_2H_5$ (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 134). Siedet bei etwa 140°. Giebt mit KHO, KNO_2 und H_2SO_4:

Pseudobutylnitrol $CH_3.C(NO_2)(NO).C_2H_5$. Weifses Pulver; krystallisirt aus $CHCl_3$ in Prismen. Schmilzt bei 58° zur blauen Flüssigkeit. In Wasser und Alkalien unlöslich.

Secundäres Dinitrobutan $CH_3.C(NO_2)_2.C_2H_5$ (MEYER, *B.* 9, 701). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Butylpseudonitrol für sich, oder beim Oxydiren desselben mit Chromsäure. — Indifferentes Oel. Siedep.: 199° (cor.); giebt mit Sn und HCl: Hydroxylamin und das Keton $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CO$.

Salpetrigsäureäther des **Trimethylcarbinols** $(CH_3)_3C.ONO$ siedet bei 76—78°. Er entsteht aus tertiärem Butyljodür und Silbernitrit, neben sehr wenig **tertiärem Nitrobutan** $(CH_3)_3C.NO_2$. Letzteres siedet bei 110—130°; ist in Kali unlöslich und giebt mit salpetriger Säure kein Nitrol (TSCHERNIAK, *A.* 180, 155).

5. **Salpetrigsäureisoamyläther** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.ONO$.

Darstellung. Man leitet HNO_2 (aus Stärke und concentrirter HNO_3 bereitet) in auf 60—70° erwärmten Isoamylalkohol. — Man destillirt die Lösung von 26 Thl. KNO_2 in 15 Thln. H_2O mit einem Gemisch von 30 Thln. Isoamylalkohol und 30 Thln. H_2SO_4 (RENNARD, *J.* 1874, 353; HILGER, daselbst). — Gleiche Moleküle Salpeter und isoamylschwefelsaures Kalium werden trocken destillirt (NADLER, *A.* 116, 176).

Siedet bei 99° (GUTHRIE, *A.* 111, 82), 97—98° (CHAPMAN, *Z.* 1867, 734); 94—95°, spec. Gew. = 0,902 (HILGER). Giebt mit Chlor ein nicht unzersetzt siedendes *Oel* $C_5H_9Cl_2NO_2$, spec. Gew. = 1,233 bei 12° (GUTHRIE). — Beim Erhitzen mit Phosphor bildet Isoamylnitrit eine ölige Säure $C_{10}H_{22}PNO_4$ *(amylonitrophosphorige Säure)* vom spec. Gew. = 1,02 bei 20° (GUTHRIE). — Verhalten des Isoamylnitrits gegen Na, $ZnCl_2$ u. s. w. (CHAPMAN, *Z.* 1866, 570; 1868, 172). — Mit Phosphorsäureanhydrid, das sehr heftig einwirkt, soll ein Cyanür C_5H_7N entstehen, welches mit Kali in NH_3, Essigsäure und Propionsäure zerfällt (CHAPMAN, *Z.* 1866, 569).

Nitropentan $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2(NO_2)$ (MEYER, *A.* 171, 43; 175, 135). Siedet bei 150—160°.

6. Salpetrigsaures (Normal-)Octyl $C_8H_{17}.ONO$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von mit NHO_2 gesättigtem Octylalkohol auf 100° (EICHLER, *B.* 12, 1887). — Siedep.: 175—177°; spec. Gew. = 0,862 bei 17°.

Nitrooctan $C_8H_{17}(NO_2)$. — *Bildung.* Entsteht neben Octylnitrit aus Jodoctyl und Silbernitrit (EICHLER, *B.* 12, 1883). — Siedep.: 205—212°.

Octylnitrolsäure $C_8H_{16}(NO)(NO_2)$. Oelig. Zerfällt mit concentrirter Schwefelsäure in N_2O und Caprylsäure.

Diazoverbindungen.

Diazoäthoxan $(C_2H_5)_2N_2O_2 = C_2H_5.O.N.N.OC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Nitrosylsilber Ag.NO und Jodäthyl (ZORN, *B.* 11, 1630). Bei der großen Heftigkeit der Reaktion wendet man nur je 5 g AgNO an, welche man mit Sand vermischt. Das Jodäthyl ist durch absoluten Aether zu verdünnen.

Oel. Leichter als Wasser. Explodirt mit größter Heftigkeit durch Erwärmung, Schlag oder Erschütterung. Unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge. Löslich in Aether. Dampfdichte = 4,02 (ber. = 4,08). Alkoholisches Kali wirkt beim Digeriren nicht ein. — Durch Zinn und Eisessig tritt Reduktion zu Stickstoff und Alkohol ein. $(C_2H_5)_2N_2O_2 + H_2 = N_2 + 2C_2H_6O$. — Beim Erwärmen mit Wasser entweicht ebenfalls Stickstoff unter Bildung von Alkohol und Aldehyd $(C_2H_5)_2N_2O_2 = N_2 + C_2H_6O + C_2H_4O$.

B. Aether mehrbasischer Säuren.

Werden alle typischen Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure durch Alkoholradikale vertreten, so entstehen neutrale Aether, welche durch Wasser leichter zersetzt werden, als die Aether einbasischer Säuren. Bei theilweiser Vertretung des Wasserstoffes durch Alkoholradikale resultiren Aethersäuren, die in Wasser meist sehr löslich sind und beim Kochen mit Wasser leicht gespalten werden. Auch ihre Salze pflegen sehr löslich zu sein und sich beim Kochen mit Wasser zu zersetzen. Die charakteristischen Reaktionen der Mineralsäuren sind in diesen Verbindungen für gewöhnlich verdeckt: die schwefelsauren Aether z. B. geben in der Kälte mit Barytsalzen keinen Niederschlag von $BaSO_4$ u. s. w.

1. Schwefelsäureäther $SO_2.(OC_nH_{2n+1})_2$ und Alkylschwefelsäuren $(C_nH_{2n+1})O.SO_2.OH$.

Bildung. Durch Erwärmen von Silbersulfat mit Alkyljodüren; bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 (BEHREND, *J. p.* [2] 15, 25) auf Alkohole, wobei zunächst Chloride der Aetherschwefelsäuren entstehen. (Vgl. MAZUROWSKY, *J. p.* [2] 13, 158). Die frühere Darstellungsweise — Einwirkung von SO_3 auf die Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ — giebt nur Gemenge von Schwefelsäureäthern und den isomeren Isäthionsäureäthern.

1. Schwefelsäuremethyläther $SO_2(OCH_3)_2$. — *Bildung.* Bei der Destillation von Holzgeist mit 8—10 Thln. concentrirter H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT); bei der Destillation von Methylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 244). — Oel, siedet unzersetzt bei 188°; spec. Gew. = 1,324 bei 22°. Giebt mit Ammoniak Krystalle von $SO_2\begin{cases}OCH_3\\NH_2\end{cases}$ (?).

Methylschwefelsäure $CH_3O.SO_2.OH$. — *Bildung.* Aus Holzgeist und SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 240).

Darstellung. Man mischt 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter H_2SO_4, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$.

Die freie Säure bildet ein Oel, das bei — 30° nicht erstarrt (CLAESSON); sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. In wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen löslich, mit wasserhaltigem bilden sich zwei Schichten. Zerfällt bei der Destillation in H_2SO_4 und Methylsulfat (CL.).

Salze: KANE, *A.* 20, 190.

$K.CH_3SO_4 + ^1/_2H_2O$. Zerfließliche, monokline Tafeln (SCHABUS, *J.* 1854, 552). — $Ca\bar{A}_2$, zerfließliche Oktaëder. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$, monokline Tafeln (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,273 bei 19,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Verwittert leicht (K.; DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 41). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$, lange, zerfließliche Prismen. — $(UrO_2).(CH_3SO_4)_2 + H_2O$, zerfließliche Krystalle (PELIGOT, *A.* 56, 231).

Bei der Zerlegung des schwefelsauren Methyls mit Wasser soll eine beständigere Modifikation der Methylschwefelsäure entstehen (?) (CHURCH, *J.* 1855, 598).

Chlorid der Methylschwefelsäure $SO_2.(OCH_3).Cl$. — *Bildung.* Man tröpfelt 1 Molekül Holzgeist auf 1 Molekül $SO_2.Cl_2$. — Heftig riechendes Oel, nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt mit Wasser in Methylschwefelsäure und HCl (BEHREND).

2. Schwefelsäureäthyläther $SO_2(OC_2H_5)_2$. — *Bildung.* Beim Einleiten von SO_3 in absoluten Aether (WETHERILL, *A.* 66, 117), daneben entsteht Isäthionsäureäther (ERLENMEYER, *A.* 162, 382). Bei der Destillation von Aethylschwefelsäure entsteht nur wenig Schwefelsäureäther. Letzterer bildet sich auch beim Eintröpfeln von Alkohol in Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5OSO_2Cl$ und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 257). Aus Silbersulfat und Jodäthyl (STEMPNEWSKY, *B.* 11, 514). (S. schweres Weinöl).

Flüssig. Riecht nach Pfeffermünzöl. Siedet nicht unzersetzt bei 208° (i. D.). Destillirt im Vacuum unzersetzt (CLAESSON). Spec. Gew. = 1,1837 bei 19° (CL.). Unlöslich in Wasser. Wird von kaltem Wasser äußerst langsam zersetzt. Beim Kochen damit entstehen Alkohol und Aethylschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol werden Aether und Aethylschwefelsäure gebildet. — Trocknes Ammoniakgas bildet mit Schwefelsäureäthyläther sulfäthaminsaures Ammoniak $2(C_2H_5)_2SO_4 + 2NH_3 = (C_2H_5)_4NH_2S_2O_7.NH_4$. Die freie Sulfäthaminsäure zerfällt beim Behandeln mit Säuren in Schwefelsäure, Aethylamin u. s. w. (STRECKER, *A.* 75, 46).

Aethylschwefelsäure $C_2H_5.HSO_4$. — *Bildung.* Bei der Absorption von Aethylen durch Schwefelsäure (HENNELL, *P.* 14, 282; BERTHELOT, *A. ch.* [3] 43, 385); beim Erwärmen von Aether $(C_2H_5)_2O$ mit concentrirter H_2SO_4 (HENNEL; MAGNUS, *P.* 27, 386); bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol (HEUSSER, *A.* 151, 249). Aus SO_3HCl und Alkohol in der Kälte; erhitzt sich das Gemisch, so entsteht viel Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5OSO_2Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 245).

Darstellung. Man mengt gleiche Theile absoluten Weingeist und concentrirte H_2SO_4 und lässt das Gemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade stehen (BERTHELOT, *Bl.* 19, 295). Hierbei gehen höchstens 59% der angewandten H_2SO_4 in Aethylschwefelsäure über (BERTHELOT). Bei Anwendung von 3 Molekülen Alkohol auf 1 Molekül Schwefelsäure entstehen bis zu 77,4% Aethylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 246). Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$, $PbCO_3$ oder $CaCO_3$.

Die freie Säure erhält man aus dem Bleisalz mit H_2S. Sie bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Syrup; spec. Gew. = 1,316 bei 16°. Mit Wasser gekocht zerfällt sie in Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° zerfällt sie in H_2SO_4 und Aether.

Die ätherschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich (Unterschied von den Sulfaten). Ihre verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. In concentrirter Lösung, oder bei anhaltendem Kochen, zerfallen sie in Alkohol, Sulfat und Schwefelsäure. Durch Zusatz von freier Base oder Carbonat kann diese Zersetzung vermindert werden. Bei der trocknen Destillation geben die Salze ein „schweres Weinöl" (schwefelsaure Aether haltend?), aus welchem Wasser ein „leichtes Weinöl" abscheidet, das hochsiedende Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} enthält. — Verhalten der Salze zu Salzsäuregas: KÖHLER, (*B.* 11, 1929).

Salze: MARCHAND, *P.* 32, 456; 41, 595.

$NH_4.C_2H_5SO_4$ (M.; REGNAULT, *A.* 25, 41). — $Li.C_2H_5SO_4 + H_2O$. — $Na.C_2H_5SO_4 + H_2O$. — $C_2H_5.SO_4.K$ krystallisirt in wasserfreien, monoklinen Tafeln; löst sich in 0,8 Thle. H_2O bei 17° (SCHABUS, *J.* 1854, 560; MARIGNAC, *J.* 1855, 608). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$, monokline Schuppen (SCHABUS), löslich in 0,8 Thle. Wasser bei 17° (M.). — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$, monokline Krystallblätter (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,080 bei 21,7° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Löslich in 0,92 Thl. Wasser von 17° (M.). — $Zn\bar{A}_2$ +

$2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Große rhombische Tafeln; — $Pb.\bar{A}_2.PbO$, amorph, löslich in 0,54 Thl. Wasser bei 17°. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$.

Chlorid der Aethylschwefelsäure $C_2H_5O.SO_2.Cl$. — *Bildung.* Aus Chloräthyl und SO_3 (neben isomeren Verbindungen) (S. 107); beim Eintröpfeln von $SO_2.Cl_2$ in Alkohol. (Gießt man umgekehrt SO_2Cl_2 in Alkohol, so entsteht Schwefelsäureäthyläther) (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 28). Aus äthylschwefelsaurem Salz und PCl_5 (PURGOLD, *B.* 6, 505); aus Chlorameisensäureäther und rauchender Schwefelsäure (WILM, *B.* 6, 505). Aus Aethylen und SO_3HCl (MÜLLER, *B.* 6, 227), neben Aethionsäurechlorid $SO_3H.(C_2H_4).SO_2Cl$.

Flüssig. Riecht stechend und die Augen heftig zu Thränen reizend. Siedet nicht unzersetzt bei 151—154° (cor.) (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 248). Destillirt unzersetzt bei 93—95° bei 100 mm (MÜLLER). Schwerer als Wasser. Zersetzt sich mit Wasser, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in HCl, H_2SO_4 und Alkohol, ohne dabei Aethylschwefelsäure zu bilden. Gießt man das Chlorid in Holzgeist oder Weingeist, so entweicht Chlormethyl, resp. C_2H_5Cl, und es entsteht Aethylschwefelsäure. Mit Isoamylalkohol werden C_2H_5Cl und Isoamylschwefelsäure gebildet (M.). Fügt man, umgekehrt, absoluten Alkohol zum Chloride, so entsteht Schwefelsäureäthyläther (Cl.).

Amid der Aethylschwefelsäure (?) $C_2H_5.SO_3.NH_2$. — *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3. — Sehr zerfließliche große Tafeln (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 567).

Bromäthylschwefelsäure $CH_2Br.CH_2.OSO_2.OH$. — *Bildung.* Aus Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$ und SO_3. — Das Barytsalz ist wasserfrei; — das Bleisalz $(C_2H_4BrSO_4)_2Pb + 3H_2O$ krystallisirt in Schuppen und scheidet, beim Kochen seiner wässrigen Lösung, $PbSO_4$ ab (WROBLEVSKY, *Z.* 1868, 563).

3. Schwefelsäurepropyläther $(C_3H_7)_2SO_4$ (?). Entsteht aus Propylalkohol und SO_3HCl. — Oel (MAZUROWSKY).

Schwefelsäureisopropyläther $(C_3H_7)_2SO_4$ (?). — *Darstellung.* Wie die Propylverbindung.

4. Butylschwefelsäure (normale) $C_4H_9.HSO_4$. Baryumsalz $(C_4H_9SO_4)_2Ba + H_2O$ Blättchen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 116). Spec. Gew. = 1,778 bei 21,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506).

Isobutylschwefelsäurechlorid $C_4H_9OSO_2Cl$. Entsteht aus Isobutylalkohol und SO_2Cl_2.

Flüssig; giebt bei der Einwirkung von Holzgeist schwefelsauren Methylisobutyläther $SO_2(OC_4H_9)(OCH_3)$ (?), der mit Wasser in Holzgeist und Isobutylschwefelsäure zerfällt. — Ebenso erhält man schwefelsaures Aethylisobutyl $SO_2(OC_4H_9)(OC_2H_5)$ (?), das durch Wasser in Weingeist und Isobutylschwefelsäure zerlegt wird (BEHREND). — Es bleibt demnach stets das kohlenstoffreichere Radikal bei der Schwefelsäure.

5. Schwefelsaures Isoamyl $(C_5H_{11})_2SO_4$ entsteht beim Durchleiten von SO_2 durch erwärmtes Isoamylnitrit. — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit (CHAPMAN, *B.* 3, 920).

Isoamylschwefelsäure $C_5H_{11}.HSO_4$. Dünner Syrup (CAHOURS, *A.* 30, 291).

Salze: KEKULÉ *A.* 75, 275; CAHOURS.

$NH_4C_5H_{11}SO_4$. — $Na\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $K\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Warzige Massen. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen; hält $1H_2O$ (C.). — $Sr\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Platte rhombische Tafeln. Spec. Gew. = 1,623 bei 21,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Löst sich in 9,7 Thln. Wasser bei 10° (BALBIANO, *B.* 9, 1437). — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Hg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ni\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

6. Octylschwefelsäure $C_8H_{17}.HSO_4$. 1. Aus normalem Octylalkohol. — Das Baryumsalz bildet wasserfreie Blätter, die selbst in heißem Wasser schwer löslich sind (MÖSLINGER, *A.* 185, 62).

2. Aus Methylhexylcarbinol (BOUIS, *A.* 92, 397). $K.C_8H_{17}.SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

7. Cetylschwefelsäure $C_{16}H_{33}.HSO_4$. — *Bildung.* Aus Aethal und Vitriolöl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 19, 293). — *Darstellung.* HEINTZ, *J.* 1857, 445; KÖHLER, *J.* 1856, 579. — Salze: $K.C_{16}H_{33}.SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser.

2. Schwefligsäureäther $SO(O.C_nH_{2n+1})_2$ und Sulfonsäuren $(C_nH_{2n+1})SO_2.OH$.

Von der schwefligen Säure leiten sich zwei Reihen von Aethern ab, je nachdem beide Alkoholreste, oder nur einer, durch den Sauerstoff an Schwefel gebunden sind.

Im ersten Falle erhält man die schwefligsauren Aether $SO.(OC_nH_{2n+1})_2$, im anderen Falle Sulfonsäureäther. Die ersteren entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid $SOCl_2$, oder Chlorschwefel auf Alkohole. Durch Alkalien werden sie in Alkohol und schweflige Säure gespalten, indem zunächst eine sehr wenig beständige ätherschweflige Säure $OH.SOOC_nH_{2n+1}$ gebildet wird. — Die Sulfonsäureäther $C_nH_{2n+1}.\overset{VI}{SO_2}.OC_nH_{2n+1}$, leiten sich vom sechswerthigen Schwefel ab. Sie entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbersulfit. Sie sieden erheblich höher als die isomeren Schwefligsäureäther. Bei der Einwirkung von Alkalien löst sich nur ein Alkoholrest los, und es werden die Salze der sehr beständigen Sulfonsäuren gebildet. Letztere erhält man auch beim anhaltenden Kochen von Alkyljodüren mit Alkalisulfiten ($KSO_3K + C_2H_5J = C_2H_5SO_3K + KJ$) und bei der Oxydation der Mercaptane $C_nH_{2n+1}.SH$ mit Salpetersäure. $C_nH_{2n+1}SH + O_3 = C_nH_{2n+1}.SO_3H$.

1. Schwefligsäuremethyläther $SO(OCH_3)_2$. — *Darstellung.* Aus Holzgeist und Cl_2S_2. $3CH_3.OH + S_2Cl_2 = SO(OCH_3)_2 + CH_3Cl + HCl + H_2S$ (CARIUS, *A.* 110, 209; 111, 96). — Bei 121,5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0456 bei 16,2° (Wasser von 4° = 1).

Methylsulfonsäure $CH_3.SO_3H$. — *Bildung.* Durch Behandeln von Trichlormethylsulfonsäure mit Natriumamalgam (KOLBE, *A.* 54, 174); bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Rhodanmethyl (MUSPRATT, *A.* 65, 261) oder Methylbisulfid (MUSPRATT, *J.* 1850, 453). Beim Erhitzen von Jodmethyl mit Natriumsulfitlösung auf 120° entsteht das Doppelsalz $4CH_3SO_3Na.NaJ$ (COLLMANN, *A.* 148, 105).

Syrup, zersetzt sich oberhalb 130°. — Das Kalisalz zersetzt sich beim Erhitzen mit festem Kali nach der Gleichung: $CH_3SO_3K + 3KOH = H_6 + K_2CO_3 + K_2SO_4$ (BERTHELOT, *J.* 1869, 336). — Die Salze sind sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol.

$4CH_3.SO_3Na.NaJ$ (C.). — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Seidenglänzende Fasern (aus Alkohol von 96%) (K.); — $CH_3SO_3K.CH_3SO_3H$ (bei 100°). Grofse, zerfliefsliche, vierseitige Prismen (K.). — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$ (M.). Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ (C.). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Prismen (M.), Blättchen (C.). — $Cu\bar{A}_2 + 5H_2O$. Rhombische Tafeln (M.; C.). — $Ag\bar{A}$. Blättchen (K.).

Chlorid $CH_3.SO_2Cl$. — *Darstellung.* Aus Methylsulfonsäure und PCl_5 (CARIUS, *A.* 114, 142). — Flüssig. Siedep.: 150—153°.

Chlormethylsulfonsäure $CH_2Cl.SO_3H$ entsteht beim Behandeln von Trichlormethylsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure, oder mit elektrolytischem Wasserstoff, in saurer Lösung (KOLBE, *A.* 54, 168). — Stark saurer Syrup. Die Salze krystallisiren. Während in saurer Lösung die Reduktion der Trichlormethylsulfonsäure bei der Bildung des Monochlor-Derivates stehen bleibt, erhält man in neutraler oder alkalischer Lösung (beim Behandeln mit Natriumamalgam) Methylsulfonsäure.

CH_2ClSO_3K (bei 100°). Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

Dichlormethylsulfonsäure $CHCl_2.SO_3H$. — *Bildung.* Das Zinksalz entsteht beim Auflösen von Zink in Trichlormethylsulfonsäure (KOLBE, *A.* 54, 164); das Kaliumsalz bildet sich beim Erhitzen von Chloroform mit einer Lösung von Kaliumsulfit auf 180° (STRECKER, *A.* 148, 92). — Salze: Kleine zerfliefsliche Prismen. — $CHCl_2.SO_3K$. Kleine Schuppen, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol. — $Ag\bar{A}$. Kleine Krystalle.

Chlorid $CHCl_2.SO_2Cl$. — *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlormethylsulfonchlorid $CCl_3.SO_2Cl$ mit SO_2, H_2S, $SnCl_2$ u. s. w. (KOLBE). — Sehr unbeständig. Setzt sich mit Kali in KCl und $CHCl_2SO_3K$ um.

Trichlormethylsulfonsäure $CCl_3.SO_3H + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Digeriren des Chlorides $CCl_3.SO_2Cl$ mit Kalilauge (KOLBE, *A.* 54, 157). — Aeufserst zerfliefsliche kleine Prismen. Schmilzt bei 130° im Krystallwasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Starke Säure; sehr beständig. Wird durch Kochen mit conc. Salpetersäure, Königswasser oder CrO_3 nicht verändert. Nur Reduktionsmittel wirken leicht ein und bewirken eine Elimination des Chlors.

$CCl_3.SO_3K + H_2O$. Dünne Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt erst oberhalb 300° glatt: $CCl_3.SO_3K = KCl + COCl_2 + SO_2$. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Blättchen oder Tafeln. — $Pb\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blaue Tafeln. — $Ag\bar{A} + H_2O$. Prismen.

Isoamyläther $C_5H_{11}.CCl_3SO_3$. — *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Isoamylalkohol (CARIUS, *A.* 113, 36). — Oel. Zersetzt sich bei 150°.

Chlorid $CCl_3.SO_2Cl$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlor auf CS_2 (BERZELIUS, MARCET, *Gilbert Ann.* 48, 161; KOLBE, *A.* 54, 148). — *Darstellung.* 300 g $K_2Cr_2O_7$ werden mit 500 g HCl, 200 g HNO_3 und 30 g CS_2 übergossen. Die anfangs gekühlte Mischung bleibt 8 Tage lang stehen, dann giebt man Wasser hinzu und filtrirt (LOEW, *Z.* 1869, 82).

$CS_2 + 10 Cl + 2 H_2O = CCl_3.SO_2Cl + 4 HCl + SCl_2$. — Camphorartige Krystalle; Schmelzp.: 135°; sublimirt unzersetzt. Siedep.: 170°; zerfällt beim Destilliren mit conc. $H_2SO_4 : CCl_3SO_2Cl + H_2O = CO.Cl_2 + SO_2 + 2 HCl$. Wird von Wasser nur langsam zersetzt, rascher durch Alkalien. Beim Kochen mit Weingeist zerfällt $CCl_3.SO_2Cl$ in $CCl_4 + SO_2$ (CARIUS, *A.* 111, 105).

Bromid $CCl_3.SO_2Br$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Trichlormethylsulfinsäure. $CCl_3.SO_2H + Br_2 = CCl_3.SO_2Br + HBr$ (LOEW, *Z.* 1869, 82). — Leichter zersetzbar als das Chlorid. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 110° in SO_2 und Bromchloroform. $CCl_3SO_2Br = SO_2 + CCl_3Br$ (LOEW, *Z.* 1869, 624).

Nitrit $CCl_3.SO_2(NO_2)$ entsteht aus Trichlormethylsulfinsäure und Salpetersäure. $CCl_3.SO_2H + NO_3H = CCl_3.SO_2(NO_2) + H_2O$. — Es ist fest, unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und von heftigem Geruch (LOEW, *Z.* 1869, 83).

2. Schwefligsäureäthyläther $SO(OC_2H_5)_2$. — *Darstellung.* Man lässt auf 500 g Chlorschwefel, der auf 60° erwärmt ist, in 180 g absoluten Alkohol tropfen. Man erwärmt noch eine Stunde bei 60° und destillirt. Das über 150° Uebergehende wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt, längere Zeit stehen gelassen und dann fraktionirt (WARLITZ, *A.* 143, 74). — Siedet bei 161,3°, spec. Gew. = 1,1063 bei 0° (CARIUS, *J. pr.* [2] 2, 279). Verhalten: CARIUS, *A.* 110, 221.

Aethylschweflige Säure. Ihr Kaliumsalz $SO\langle{}^{OC_2H_5}_{OK}$ erhält man beim Zerlegen des schwefligsauren Aethers mit Kali, in der Kälte (WARLITZ). Es krystallisirt in Schuppen; ist sehr unbeständig. — Beim Behandeln des Schwefligsäureäthyläthers mit PCl_5 entsteht das

Chlorid der äthylschwefligen Säure $SO\langle{}^{OC_2H_5}_{Cl}$. Es siedet bei 122°, zerfällt mit Wasser in HCl, SO_2 und Alhohol und giebt mit PCl_5 bei 180° Thionylchlorid und Chloräthyl. $SO(OC_2H_5)Cl + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3 + C_2H_5Cl$ (MICHAELIS, SCHUMANN, *B.* 7, 1074).

Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_2.OH$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Mercaptan C_2H_5SH (LÖWIG, WEIDMANN, *P.* 49, 329; KOPP, *A.* 35, 346), Rhodanäthyl (MUSPRATT, *A.* 65, 258), Aethylbisulfid (MUSPRATT, *A.* 76, 289) mit NHO_3; aus Jodäthyl und Kaliumsulfit (STRECKER, 148, 90; GRÄBE, *A.* 146, 37). — Die freie Säure bildet eine zerfliefsliche krystallinische Masse, die sehr beständig ist.

$Na.C_2H_5.SO_3$ bei 100° (KOPP). — Beim Erhitzen von C_2H_5J mit einer concentrirten Lösung von Na_2SO_3 auf 140° erhält man das Salz $4 C_2H_5SO_3Na + NaJ$ (BENDER, *A.* 148, 96). — $C_2H_5SO_3K + H_2O$. Blätter (L., W.; K.). — $Ca\bar{A}_2$ (bei 100°) (K.). — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln oder Prismen (K.; M.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Zn\bar{A}_2 + 7 H_2O$ (L., W.). — $Hg.\bar{A}_2 + HgO$. Unlöslich (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 206). — $(C_2H_5.SO_3)_2Pb + H_2O$. Blättchen (M.). — $Cu\bar{A}_2 + 5 H_2O$ (L., W.; M.). — $Ag\bar{A}$ (L., W.).

Das Kalisalz, mit festem Kali erhitzt, zersetzt sich nach der Gleichung: $C_2H_5SO_3K + KHO = C_2H_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (BERTHELOT).

Aethylsulfonsäuremethyläther $C_2H_5.SO_2.OCH_3$. — *Bildung.* Aus $C_2H_5.SO_2Cl$ und CH_3NaO. — Bei 197,5—200,5° siedende Flüssigkeit (CARIUS, *J.* 1870, 728).

Aethylsulfonsäureäthyläther $C_2H_5.SO_2.OC_2H_5$. — *Bildung.* Aus dem Chlorid der Aethylsulfonsäure und Natriumalkoholat (CARIUS, *J.* 1870, 726); aus Jodäthyl und Silbersulfit (KURBATOW, *A.* 173, 7). — Flüssig, Siedep.: 213,4° (cor.), spec. Gew. = 1,1712 bei 0°.

Aethylsulfonsäurechlorid $C_2H_5SO_2Cl$ stellt man durch Zusammenreiben von äthylsulfonsaurem Natrium mit PCl_5 dar (GERHARDT, CHANCEL, *J.* 1852, 434). — Bei 177,5° (cor.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,357 bei 22,5° (CARIUS, *J.* 1870, 727). Liefert mit Natriumalkoholaten Aether der Aethylsulfonsäure. — PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5SO_2Cl + PCl_5 = C_2H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3$ (CARIUS, *A.* 114, 142).

α-Chloräthylsulfonsäure $CH_3.CHCl.SO_2.OH$. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Chloräthyliden $CH_3.CHCl_2$ mit Natriumsulfitlösung auf 140°. — Dasselbe bildet in Alkohol lösliche, beständige Blättchen (BUNTE, *A.* 170, 317; KIND, *Z.* 1869, 165; vergl. STÄDEL, *Z.* 1868, 272).

β-Chloräthylsulfonsäure $CH_2Cl.CH_2SO_3H$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Aethylenchlororhodanid $CH_2Cl.CH_2.SCN$ durch rauchende Salpetersäure (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 353). — Aeusserst zerfliefsliche Krystalle. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit

Wasser. Beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht **Taurin** $CH_2(NH_2).CH_2SO_3H$ (KOLBE). — $Ba(C_2H_4ClSO_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (JAMES). — $Ag.C_2H_4ClSO_3$. Grofse rhombische Tafeln (KOLBE).

Das Chlorid $CH_2Cl.CH_2SO_2Cl$ entsteht aus Chloräthyl und SO_3, neben isomeren Verbindungen (PURGOLD); bei der Einwirkung von PCl_5 auf isäthionsaure Salze (KOLBE, *A.* 122, 38) oder auf Aethylendisulfonsäurechlorid (KÖNIGS, *B.* 7, 1163) $CH_2(SO_2Cl).CH_2(SO_2Cl) + PCl_5 = CH_2Cl.CH_2SO_2Cl + SOCl_2 + POCl_3$. — Senfölartig riechendes Oel. Siedep.: 200° (K.); 125—127° bei 30 mm (KÖNIGS). Wird von Wasser in der Kälte äufserst langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht kein Chloräthylsulfonsäureäther. — PCl_5 wirkt bei 200° langsam ein und bildet Aethylenchlorid (KÖNIGS).

3. Isopropylsulfonsäure $(CH_3)_2.CH.SO_2.OH$. — *Bildung.* Aus Isopropylmercaptan und Salpetersäure (CLAUS, *B.* 5, 660; 8, 533). — Krystallinisch, schmilzt unter 100°. Die Salze sind äufserst löslich.

4. Butylsulfonsäure $C_4H_9.SO_3H$. — *Bildung.* Durch Oxydation von normalem Butylmercaptan mit HNO_3 (GRABOWSKY. *A.* 175, 344). — Dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Aether. — $NaC_4H_9SO_3$. Tafeln. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Ziemlich grofse Blätter (vergl. *A.* 171, 253). — $Pb\bar{A}_2$. Blättchen, schwer löslich in Alkohol; — $Pb\bar{A}_2 + 2Pb(OH)_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ag\bar{A}$. Blättchen.

Isobutylsulfonsäure $C_4H_9.SO_3H$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Isobutylmercaptan mit Salpetersäure (MYLIUS, *B.* 5, 978). — Die freie Säure ist ein Syrup. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. $Ba(C_4H_9.SO_3)_2$. Nadeln. — $Ag\bar{A}$. Schuppen.

Chlorid $C_4H_9SO_2.Cl$. Flüssig, Siedep.: 189—191° (PAULY, *B.* 10, 42).

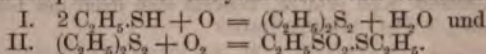
5. Isoamylsulfonsäure $C_5H_{11}.SO_3H$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Isoamylmercaptan (ERDMANN, GERATHEWOHL, *J. pr.* 34, 447) oder auf Isoamylrhodanid (MEDLOCK, *A.* 69, 224). — Die freie Säure ist ein Syrup, der im Vacuum körnig-krystallinisch erstarrt. — $Ba(C_5H_{11}SO_3)_2$ (bei 100°). Blättchen. Löslich in 10 Thln. Wasser von 19° (E., G.). — $Cu\bar{A}_2$. Blättchen (aus absolutem Alkohol) (M.). — $Ag\bar{A}$. Rhombische Tafeln (E., G.).

Chlorid $C_5H_{11}.SO_2Cl$. Destillirt nicht unzersetzt (ENGELHARDT, *J.* 1864, 505).

6. Hexylsulfonsäure $C_6H_{13}.SO_3H$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von (Petroleum)-Hexylmercaptan (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 127, 192). — Syrup. — $Ba.(C_6H_{13}SO_3)_2$ (bei 100°). Schuppen.

3. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n+1}S^{VI}O_2.SH$.

Bis jetzt sind hauptsächlich die Aether dieser Säuren bekannt. Sie entstehen bei der Oxydation von Mercaptanen oder Alkyldisulfiden mit verdünnter Salpetersäure:



$$\text{I.}\quad 2\,C_2H_5.SH + O = (C_2H_5)_2S_2 + H_2O \quad \text{und}$$
$$\text{II.}\quad (C_2H_5)_2S_2 + O_2 = C_2H_5SO_2.SC_2H_5.$$

Durch Oxydation mit Salpetersäure gehen sie in Sulfonsäuren über. $C_2H_5SO_2.SC_2H_5 + H_2O + O_3 = 2\,C_2H_5.SO_3H$, — während sie durch Reduktionsmittel (Zink und Schwefelsäure) zu Disulfiden, resp. Mercaptanen reducirt werden.

1. Thiomethylsulfonsäuremethyläther $(CH_3SO)_2 = CH_3.SO_2.SCH_3$. — *Bildung.* Beim Erwärmen von Methyldisulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), die mit dem 4fachen Vol. Wasser verdünnt ist (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1860, 641). — Oel. Verhält sich ganz wie die analoge Aethylverbindung. Geht durch verdünnte HNO_3 sehr leicht in Methylsulfonsäure über.

2. Thioäthylsulfonsäureäthyläther $(C_2H_5)_2S_2O_2 = C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5$. — *Bildung.* Beim Erwärmen von Mercaptan mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (LÖWIG, WEIDMANN, *A.* 35, 343; KOPP, daselbst) oder von Aethyldisulfid in verdünnter HNO_3 (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 641).

Höchst unangenehm, zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirt unter starker Zersetzung bei 130—140°; spec. Gew. = 1,24. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von starker Salpetersäure in Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_3H$ übergeführt. — Beim Behandeln mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) entstehen Aethyldisulfid, äthylsulfonsaures und äthylsulfinsaures Salz $C_2H_5.SO_2K$ (PAULY, OTTO, *B.* 11, 2073). —

Wird von Zink und verdünnter H_2SO_4 zu Aethyldisulfid und dann zu Mercaptan reducirt (LUKASCHEWICZ).

Das Natronsalz dieser Säure entsteht leicht bei der Einwirkung von Aethylsulfonsäurechlorid auf Schwefelnatrium. $C_2H_5.SO_2Cl + Na_2S = C_2H_5S_2O_2Na + NaCl$. Es giebt mit PCl_5 ein leicht zersetzbares Chlorid $C_2H_5.S_2O.Cl$ (SPRING, *B.* 7, 1162).

4. Unterschwefligsaure Aether.

Aethylunterschweflige Säure $C_2H_5S.SO_2.OH$. — *Bildung.* Das Natronsalz entsteht beim Kochen von C_2H_5Br mit einer Lösung von $Na_2S_2O_3.NaS.SO_2.ONa + C_2H_5Br = C_2H_5S.SO_3Na + NaBr$ (BUNTE, *B.* 7, 646); durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Mercaptan und Na_2SO_3 (SPRING, *B.* 7, 1162); aus Schwefeläthyl und concentrirter H_2SO_4 (?) (SMITH, *J.* 1869, 352).

Das Natronsalz bildet sechsseitige Blättchen; es zerfällt, mit Salzsäure gekocht, in Mercaptan und Natriumsulfit. Bei der trocknen Destillation giebt es Aethyldisulfid und dithionsaures Natron (resp. $SO_2 + Na_2SO_4$). Es giebt mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag, der rasch in $C_2H_5.SHgCl$ übergeht. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht Mercaptan und schwefligsaures Salz. — Das Natronsalz giebt mit PCl_5 ein Chlorid $C_2H_5S_2O_2Cl$, das sich aber beim Erwärmen zersetzt: $2C_2H_5.S_2O_2Cl = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + SO_2Cl_2$ (SPRING). Nach RAMSAY (*B.* 8, 764) soll bei dieser Reaktion $POCl_3$ und $(C_2H_5)_2S_2$, aber kein SO_2Cl_2 auftreten. — $Ba.(C_2H_5S_2O_3)_2 + 2H_2O$. Rechteckige Tafeln (SMITH).

5. Sulfinsäuren $(C_nH_{2n+1}).SO.OH$.

Diese Säuren entstehen bei der Einwirkung von SO_2 (oder von SO_3) auf Zinkalkyle. $Zn(CH_3)_2 + 2SO_2 = (CH_3.SO_2)_2Zn$. — Oder: $2Zn(CH_3)_2 + 2SO_3 = (CH_3SO_2)_2Zn + Zn(OCH_3)_2$. Leichter werden sie erhalten durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Sulfonsäurechloride mit Zinkstaub $2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$ (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1584).

Die freien Säuren sind wenig beständig. Durch Oxydation gehen sie leicht in Sulfonsäuren über; schon bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf ihre Salze entstehen Sulfonsäurederivate: $C_2H_5.SO_2Na + 2Br = C_2H_5.SO_2Br + NaBr$. — Durch Behandeln der Alkalisalze mit Alkyljodüren entstehen Sulfone $C_2H_5SO_2Na + C_2H_5J = (C_2H_5)_2SO_2 + NaJ$ (s. Sulfide).

1. Methylsulfinsäure $CH_3.SO_2H$. Die freie Säure reagirt stark sauer; ihre wässrige Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel (HOBSON, *A.* 106, 287). — $Mg(CH_3SO_2)_2 + H_2O$ (bei 100°). — $Ca\bar{A}_2$ (bei 100°), amorph. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 100°), Würfel. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn\bar{A}_2$, amorph; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Trichlormethylsulfinsäure $CCl_3.SO_2H$ entsteht beim Durchleiten von H_2S durch eine alkoholische Lösung von Trichlormethylsulfonsäurechlorid $CCl_3.SO_2Cl + H_2S = CCl_3SO_2H + HCl + S$ (LÖW, *Z.* 1869, 82 u. 624) oder bei der Einwirkung von Kaliumsulfit auf jenes Chlorid: $CCl_3.SO_2Cl + K_2SO_3 + H_2O = CCl_3.SO_2H + K_2SO_4 + HCl$ (RATHKE, *A.* 161, 149).

Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie ist wenig beständig, ebenso ihre Salze. Das Kalisalz verwandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in dichlorsulfonsaures Salz: $CCl_3.SO_2K + H_2O = CHCl_2.SO_3K + HCl$. Chlor, Brom oder Salpetersäure bilden mit Trichlormethylsulfinsäure oder deren Salzen Chlorid, Bromid oder Nitrit der Trichlormethylsulfonsäure $CCl_3SO_2H + Cl_2 = CCl_3.SO_2Cl + HCl$.

2. Aethylsulfinsäure $C_2H_5.SO_2H$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und SO_2 (WISCHIN, *A.* 139, 364; vgl. HOBSON, *A.* 102, 76). Das Natriumsalz entsteht bei der Oxydation von Natriummercaptid durch trocknen Sauerstoff (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 199).

Die freie Säure ist syrupartig. Sie liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure H_2SO_4, Aethylsulfon aus Aethylsulfonsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 222). Nach ZUCKSCHWERDT entstehen hierbei Sulfonsäure und die Verbindung $C_6H_{15}NS_3O_7$. — Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Chloressigäther erhält man den Aethylsulfonessigäther $C_2H_5SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$.

$Na.C_2H_5SO_2$, krystallisirt aus absol. Alkohol wasserfrei (C.) — $Ba(C_2H_5SO_2)_2$ (bei 100°), Krystallrinden. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Zn\bar{A} + H_2O$ Schuppen (aus Alkohol). — $Pb\bar{A}_2$. *Bildung.* Aus Bleiäthyl $Pb(C_2H_5)_4$ und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *A.* 12, 486). — $Cu\bar{A}_2 + xH_2O$, blassgrüne, krystallinische Krusten. Zerfliefslich.

Verliert im Vacuum, über H_2SO_4, alles Krystallwasser (W.) — AgĀ, Blättchen. Ziemlich schwer in Wasser löslich (W.).

Beim Behandeln der Aethylsulfinsäure mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) entsteht, neben Aethylsulfonsäure, die Verbindung $C_4H_{15}NS_3O_7 = NO(C_2H_5.SO_2)_3$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in Tafeln oder Blättern, schmilzt bei 81,5°, löst sich wenig in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im zugeschmolzenen Rohr, zerfällt sie in NH_3, H_2SO_4 und Aethylsulfonsäure; beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr entsteht $C_2H_4Cl.SO_2.Cl$ (Zuckschwerdt, *A.* 174, 308.

3. Isobutylsulfinsäure $C_4H_9SO_2H$. — *Bildung.* Aus Isobutylsulfonsäurechlorid und Zinkstaub (Pauly, *B.* 10, 942). — Die Säure ist flüssig. Das Zinksalz $Zn(C_4H_9SO_2)_2$ krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser oder Weingeist, reichlich in heifsem. Durch nascirenden Wasserstoff geht die Säure leicht in Isobutylmercaptan $C_4H_9(SH)$ über.

6. Selensäureäther.

Aethylselensäure $C_2H_5O.SeO_2.OH$. — *Bildung.* Aus Selensäure und Alkohol. — Sehr unbeständig, von den Salzen ist das Strontiansalz am beständigsten (Fabian, *A. Spl.* 1, 244). — Die Salze können mit äthylschwefelsauren Salzen zusammenkrystallisiren. — $K.C_2H_5SeO_4$ Schuppen, unlöslich in absolutem Alkohol. — Sr.$\bar{A}_2$ Tafeln. — Cu$\bar{A}_2$ + $4H_2O$ Blättchen.

7. Derivate der selenigen Säure.

1. Methylselinsäure $CH_3.SeOOH$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von zweifach Selenmethyl $(CH_3)_2Se_2$ mit Salpetersäure. — Die Säure krystallisirt, schmilzt bei 122°, ist zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol und giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung $CH_3SeO_2H.HCl$ (Wöhler, Dean, *A.* 97, 6). — $Ag.CH_3SeO_2$. Prismen.

2. Aethylselinsäure $C_2H_5.SeO_2H$. — *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_2Se_2$ und HNO_3. — Die Verbindung $C_2H_5.SeO_2H.HCl$ bildet grofse, monokline Krystalle (Rathke, *A.* 512, 216).

8. Phosphorsäureäther.

1. Methylphosphorsäure $CH_3O.PO(OH)_2$ entsteht, neben wenig Dimethylphosphorsäure, beim Eintröpfeln von Holzgeist in $POCl_3$ (Schiff, *A.* 102, 337). — $CH_3PO_4.Ca + 2H_2O$. Blätter. — Ba$\bar{A}$ + $2H_2O$. Blätter.

Dimethylphosphorsäure $(CH_3O)_2PO(OH)$ bildet sich in vorwiegender Menge, wenn man $POCl_3$ in Holzgeist giefst. — Die freie Säure ist ein Syrup; ihre Salze sind viel löslicher als jene der Methylphosphorsäure (Trennung) (Schiff, *A.* 102, 334). — $Ca[(CH_3)_2PO_4]_2$ (bei 100°) Drusen. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 150°) Blättchen, fast unlöslich in Alkohol. — Pb$\bar{A}_2$ (bei 150°).

Dithiophosphorsäuremethyläther $(CH_3)_3PO_2S_2$ entsteht, neben $(CH_3)_2PHO_2S_2$, beim Uebergiefsen von 1 Thl. P_2S_5 mit 5 Thln. Holzgeist (Kowalevsky, *A.* 119, 330). Wasser zieht die zweite Verbindung aus und hinterlässt das dithiophosphorsaure Methyl als in Wasser wenig lösliches Oel. Dasselbe giebt mit PCl_5 die Verbindung $(CH_3)_2POS_2Cl$ (?).

Dithiodimethylphosphorsäure $(CH_3)_2PHO_2S_2$ ist eine zähe Flüssigkeit, die sich schon unter 100° zersetzt. Sie ist zweibasisch, ihre Salze krystallisiren (Kowalevsky). — $Pb[PO_2S_2(CH_3)_2]_2$ Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°.

2. Phosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PO_4$. — *Bildung.* Aus C_2H_5J und Ag_3PO_4 (Clermont, *A.* 91, 376); aus $POCl_3$ und $C_2H_5.NaO$ (Limpricht, *A.* 134, 347); beim Erhitzen von diäthylphosphorsaurem Blei (Vögeli, *A.* 69, 190); aus P_2O_5 und absolutem Alkohol (Carius, *A.* 137, 121). — Flüssig, Siedep.: 215°; (203° im Wasserstoffstrome, Wichelhaus, *A. Spl.* 6, 265); spec. Gew. = 1,072 bei 12°. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Diäthylphosphorsäure.

Diäthylphosphorsäure $PO(OC_2H_5)_2.OH$ bildet sich bei der Einwirkung von P_2O_5 auf absoluten Alkohol, neben $PO_4(C_2H_5)_3$ (Vögeli, *A.* 69, 183). Die freie Säure zersetzt sich beim Abdampfen. Einbasisch. — $Ca[PO_4(C_2H_5)_2]_2$ Nadeln. — Pb$\bar{A}_2$ Nadeln; schmilzt bei 180°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Das Chlorid $(C_2H_5O)_2PO.Cl$ entsteht aus 1 Mol. $POCl_3$ und 2 Mol. C_2H_6O. Es ist nicht unzersetzt flüchtig (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf phosphorigsaures Aethyl.

Bromid $(C_2H_5)_2PO_3Br$. — *Bildung.* Aus Phosphorigsäureäthyläther und Brom (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 269). — Nicht flüchtig.

Aethylphosphorsäure $(C_2H_5)H_2PO_4$. — *Darstellung.* Man erwärmt einige Minuten lang ein Gemisch gleicher Theile Alkohol (von 95%) und syrupdicker Phosphorsäure auf 60 bis 80°, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (PELOUZE, *A.* 6, 129; LIEBIG, *A.* 6, 149). — Entsteht auch bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Aether oder absoluten Alkohol und auch von syrupdicker Phosphorsäure auf Aether (VÖGELI, *J.* 1847/48, 694). — Syrup. Zerfällt beim Erhitzen in Aether $(C_2H_5)_2O$, Alkohol, C_2H_4 etc.

Salze: CHURCH, *J.* 1865, 472. $Ca.C_2H_5PO_4 + 2H_2O$ Blättchen (P.) — $Ba\bar{A} + 6H_2O$ kurze rhombische Säulen. 100 Theile Wasser lösen bei 20° 6,72 Theile; bei 40° 9,36 Theile; bei 50° 7,96 Theile; bei 60° 8,08 Theile; bei 80° 4,49 Theile; bei 100° 2,80 Theile Salz (P.). Krystallisirt bei 100° mit $1H_2O$, bei 50—60° mit $7H_2O$ (CH.). — $Hg_2.\bar{A} + H_2O$ (CH.) — $Pb.\bar{A}$ wenig löslich in Wasser (P.) — $3C_2H_5PO_3.As_2O_3$. — $Fe_2\bar{A}_3 + 3H_2O$; — $FeAl\bar{A}_3 + 3H_2O$. — $(OrO_2).\bar{A}$. — $Ag_2\bar{A}. + H_2O$.

Aethylphosphorsäurechlorid $C_2H_5O.PO.Cl_2$. — *Bildung.* Aus äquivalenten Mengen $POCl_3$ und Alkohol; durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von 1 Mol. PCl_3 und 2 Mol. Alkohol, nach den Gleichungen: $PCl_3 + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5O)_2PCl + 2HCl$ und $(C_2H_5O)_2PCl + Cl_2 = (C_2H_5O)POCl_2 + C_2H_5Cl$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265). — Aus $POCl_3$ und Phosphorsäureäther bei 110° (CHAMBON, *J.* 1876, 205). $(C_2H_5)_3PO_4 + 2POCl_3 = 3(C_2H_5.O)PO.Cl_2$. — In Wasser unlösliches Oel, siedet im Wasserstoffstrome bei 167°; zersetzt sich mit Wasser in HCl und Aethylphosphorsäure (WICHELHAUS). Zerfällt bei 160° in C_2H_5Cl, $POCl_3$ und P_2O_5 (CH.)

Thiophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PO_3S$. — *Bildung.* Aus $PSCl_3$ und absoluten Alkohol (CARIUS, *A.* 119, 291); aus $PSCl_3$ und $C_2H_5.NaO$ (CHEVRIER, *Z.* 1869, 413); aus $PSBr_3$ und Alkohol (MICHAELIS, *B.* 5, 4). — Flüssig, riecht nach Terpentinöl; in Wasser unlöslich; nur mit Wasserdampf destillirbar. Concentrirte Schwefelsäure bildet Thioderivate der Meta- und Pyrophosphorsäure (CARIUS).

Thiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_3S$ entsteht, neben dithiophosphorsaurem Aethyl, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Alkohol. $5C_2H_5.OH + P_2S_5 = (C_2H_5)_2PHO_3S + (C_2H_5)_3PO_2S_2 + 2H_2S$ (CARIUS, *A.* 112, 196). Sie ist ein stark sauer reagirendes, zähes Oel. Ihre Salze sind sehr beständig.

Thioäthylphosphorsäure $C_2H_5.PH_2O_3S$ entsteht aus $PSCl_3$ und Alkohol. — In Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel; lässt sich nur im Dampfstrome destilliren (CLOËZ, *J.* 1847/48, 695; CHEVRIER, *Z.* 1869, 413). — $Ba.C_2H_5PSO_3 + {}^1/_2H_2O$ (CL.)

Dithiophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3POS_2$. — *Bildung.* Aus P_2S_5 und Alkohol (CARIUS, *A.* 112, 289). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Durch Behandeln mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entsteht daraus das Kalisalz der

Dithiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$. Die freie Säure bildet eine zähe, stark saure Flüssigkeit.

Perthiophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PS_4$ erhält man durch Mercaptan (oder besser Quecksilbermercaptid) und P_2S_5 (CARIUS, *A.* 112, 199). Beim Behandeln mit alkoholischen KHS entsteht daraus das Kalisalz der

Perthiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHS_4$. Die freie Säure krystallisirt in gelben Prismen (CARIUS, *J.* 1861, 583).

Diselenphosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PO_2Se_2$ entsteht aus P_2Se_5 und absoluten Alkohol. — Dickflüssiges, schweres Oel, das allmählich durch Wasser zersetzt wird (CARIUS, *A.* 124, 57).

Pyrophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_4P_2O_7$. — *Bildung.* Aus C_2H_5J und pyrophosphorsaurem Silber. — Nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,172 bei 17° (CLERMONT, *A.* 91, 375).

Dithiopyrophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_4P_2O_5S_2$ entsteht bei der Einwirkung von conc. H_2SO_4 auf thiophosphorsaures Aethyl: $2(C_2H_5)_3PO_3S + 2H_2SO_4 = (C_2H_5)_4P_2O_5S_2 + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$ (CARIUS). — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser ziemlich löslich, giebt mit alkoholischem Kali: $(C_2H_5)_3KP_2O_5S_2$.

Trithiopyrophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_4P_2O_4S_3$ entsteht aus $P_2S_3Br_4$ und absolutem Alkohol (MICHAELIS, *B.* 5, 8).

Pentathiopyrophosphorsaures Aethyl $(C_2H_5)_4P_2O_2S_5$ bildet bei 71,2° schmelzende Krystalle, die leicht in Dithiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$ übergehen (CARIUS, *J.* 1861, 586).

Metaphosphorsäureäthyläther $C_2H_5.PO_3$ erhielt CARIUS (*J.* 1861, 586), als unter 100° siedende Flüssigkeit, bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Bleimetaphosphat. — Es geht durch Wasser in Aethylphosphorsäure über.

Thiometaphosphorsäureäthyläther $C_2H_5PO_2S$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von $(C_2H_5)_3PO_3S$ mit conc. H_2SO_4.

3. Isoamylphosphorsäure $(C_5H_{11}O)PO(OH)_2$. — *Bildung.* Aus Fuselöl und syrupdicker H_3PO_4. — Die Säure krystallisirt, ihre Salze sind meist schwer löslich (GUTHRIE, *A.* 99, 57). — $Ba.C_5H_{11}.PO_4$ Schuppen. — $Pb\bar{A}$ pulveriger Niederschlag. — $Cu\bar{A}$ (bei 100°). — $Ag_2\bar{A}$ Niederschlag.

Diisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11}O)_2PO(OH)$. — *Bildung.* Aus Fuselöl und Bromphosphor (KRAUT, *A.* 118, 102). — $Ca.[PO_4(C_5H_{11})_2]_2$, lange Nadeln. 100 Thle. H_2O lösen bei 18° 1,605 Thle. und bei 100° nur 0,873 Thle. des Salzes. — $AgPO_4(C_5H_{11})_2$, Nadeln; — $AgPO_4(C_5H_{11})_2.HPO_4(C_5H_{11})_2$.

Thiophosphorsäureamyläther $(C_5H_{11})_3PO_3S$. — *Bildung.* Aus $PSCl_3$ und Natriumamylat. — Flüssig, destillirt unzersetzt im Dampfstrome; spec. Gew. = 0,849 bei 12° (CHEVRIER, *Z.* 1869, 413).

Thioisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11})_2PH_2O_3S$ entsteht aus Isoamylalkohol und $PSCl_3$ (CHEVRIER).

Dithiodiisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11})_2PHO_2S_2$ entsteht, neben perthiophosphorsaurem Isoamyl $(C_5H_{11})_3PS_4$, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Isoamylalkohol (KOWALEVSKY, *A.* 119, 303). — Die Säure ist ein Syrup. Ihre Salze sind alle löslich und schmelzen unter 100°. — $Pb[(C_5H_{11})_2PO_2S_2]_2$, monokline Prismen oder Täfelchen. Schmelzpunkt: 70°.

Perthiophosphorsäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3PS_4$ gelb, dickflüssig und zersetzt sich oberhalb 100° unter Bildung von Isoamylsulfid.

9. Phosphorigsäureäther.

1. Methylphosphit-Platinchlorür $(CH_3)_3PO_3.PtCl_2$. — *Bildung.* Aus Holzgeist und $PCl_3.PtCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101). — Orangegelbe Nadeln.

$2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2$; — $2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$ (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 157).

Methylphosphorige Säure $CH_3.PH_2O_3$. — *Bildung.* Aus Holzgeist und PCl_3 (SCHIFF, *A.* 103, 164). — Fadenziehender Syrup. Mischt sich schwer mit Aether. Die Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser und auch schon bei längerem Stehen ihrer wässrigen Lösung in Holzgeist und Phosphite. Sie sind meist amorph. — $Ca(CH_3.PHO_3)_2 + 2H_2O$. — $Ba\bar{A}_2$.

2. Phosphorigsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PO_3$ (RAILTON, *A.* 92, 348). — *Darstellung.* Bei 180—200° entwässertes Natriumalkoholat wird mit wasserfreiem Aether übergossen und tropfenweise mit PCl_3 versetzt. Man decantirt, verjagt den Aether im Wasserbade und destillirt im Oelbade, indem fortwährend trockner Wasserstoff durch die Retorte geleitet wird (ZIMMERMANN, *A.* 175, 10). — Unangenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 191° (bei 188° im Wasserstoffstrome), spec. Gew. = 1,075 (R.). Zerfällt mit Kalilauge in Alkohol und phosphorigsaures Salz. Absorbirt direkt Sauerstoff, dabei in phosphorsaures Aethyl übergehend. — PCl_5 bildet: $PO(OC_2H_5)Cl_2$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 207). — Brom wirkt auf phosphorigsaures Aethyl ein unter Bildung von Diäthylphosphorsäurebromid: $P(C_2H_5)_3O_3 + Br_2 = C_2H_5Br + (C_2H_5O)_2POBr$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 269).

Verhalten des phosphorigsauren Aethyls: ZIMMERMANN. — Beim Behandeln des phosphorigsauren Aethyls mit wenig Baryt entsteht das krystallisirte Barytsalz der diäthylphosphorigen Säure $[(C_2H_5)_2PO_3]_2Ba$, und durch mehr Baryt ein amorphes Salz, wahrscheinlich $(C_2H_5)PO_3Ba$ (RAILTON).

Aethylphosphit-Platinchlorür $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$. — *Bildung.* Aus $PCl_3.PtCl_2$ (das beim Erhitzen von Platinschwamm mit PCl_5 gebildet wird) und absoluten Alkohol. — Gelbe Prismen, Schmelzp.: 83°. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Silberlösung erst beim Kochen, alles Chlor als AgCl gefällt. Die Lösung der Verbindung in Aether absorbirt C_2H_4, CO, wobei die öligen Körper $2[(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2].C_2H_4$; $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.CO$

entstehen. Ebenso erhält man die ölige Verbindung $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.PCl_3$, welche sich mit absolutem Alkohol umsetzt in Salzsäure und $2(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$.

Aus der ätherischen Lösung des Aethylphosphit-Platinchlorürs fällt Ammoniakgas farblose Krystalle von $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$.

Verhalten von $(C_2H_5O)_3P.PtCl_2$ gegen Zink, Aetzkali: SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101 u. 148.

$2[(C_2H_5)_3PO_3].PtCl_2$ Prismen; — $2[(C_2H_5)_3PO_3].PtCl_2.2NH_3$ (*Bl.* 18, 158). —

$P(OC_2H_5)_3.2PtCl_2$. *Bildung.* Aus $PCl_3.2PtCl_2$ und Alkohol (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Geht beim Behandeln mit Anilin in $2C_6H_7N.PtCl_2$ über.

Aethylphosphorige Säure $C_2H_5PH_2O_3$. — *Darstellung.* Man gießt tropfenweise PCl_3 in überschüssigen Alkohol (von 36°), verdunstet die Lösung im Vacuum und sättigt mit $BaCO_3$ (WÜRTZ, *A.* 58, 72). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — $Ba(C_2H_5PHO_3)_2$, amorph. — $Pb\bar{A}_2$, glänzende Flitter, löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid der äthylphosphorigen Säure $C_2H_5POCl_2$. — *Bildung.* Aus PCl_3 und absoluten Alkohol (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 343). Aus PCl_3 und Phosphorigsäureäther; durch überschüssigen Phosphorigäther tritt Zersetzung in C_2H_5Cl, P und $(C_2H_5)_3PO_4$ ein (CHAMBON, *J.* 1876, 205). — Flüssig, siedet unter unbedeutender Zersetzung bei 117,5° (cor.); spec. Gew. = 1,30526 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 346). — Zerfällt mit Wasser in HCl und H_3PO_3. Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5POCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br$. — Zerfällt beim Erhitzen auf 165° in C_2H_5Cl, P, PCl_3 und P_2O_5 (CHAMBON). — PCl_5 bildet $POCl_3$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 206).

Diäthylphosphorige Säure. Das Chlorid $(C_2H_5)_2PO_2Cl$ — eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit — soll bei der Einwirkung von 1 Mol. PCl_3 auf zwei Moleküle Alkohol entstehen. Es giebt mit Chlor Chloräthyl und das Chlorid der Aethylphosphorsäure $C_2H_5PO_2Cl_2$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264).

Diäthylpyrophosphorige Säure. Zinksalz $(C_2H_5)_2P_2O_5Zn$ entsteht aus Zinkäthyl und P_2O_5 bei 140° (DILLING, *Z.* 1867, 266).

Perthiophosphorigsaures Aethyl $(C_2H_5)_3PS_3$. Entsteht neben dem Chlorid der thioäthylphosphorigen Säure aus PCl_3 und Mercaptan C_2H_5SH (MICHAELIS, *B.* 5, 7). — Flüssig, Siedep.: 240—280°; spec. Gew. = 1,24 bei 12° (M.) Zerfällt mit Wasser in H_3PO_3 und $C_2H_5.SH$. Nach CLAESSON (*Bl.* 25, 185) ist dieser Aether nicht flüchtig und spaltet sich beim Erhitzen in P und $(C_2H_5)_2S_2$.

Aethylthiophosphorigsäurechlorür $(C_2H_5)PSCl_2$. — Flüssig, Siedep.: 172—175°; spec. Gew. = 1,30 bei 12°; zerfällt mit Wasser in HCl, H_3PO_3, $C_2H_5.SH$ (MICHAELIS, *B.* 5, 6).

3. Isobutylphosphorige Säure: Chlorid $C_4H_9PO.Cl_2$. — Siedep.: 154—156°; spec. Gew. = 1,191 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 347).

4. Phosphorigsäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3PO_3$. — *Bildung.* Aus PCl_3 und $C_5H_{11}ONa$. — Siedet bei 236° im Wasserstoffstrome (RAILTON, *A.* 92, 350).

Isoamylphosphit und Platinchlorür. $(C_5H_{11})_3PO_3.PtCl_2$; $(C_5H_{11})_2HPO_3Pt.N_2H_6Cl$ (RISLER, *Bl.* 18, 151).

Diisoamylphosphorige Säure $(C_5H_{11})_2PHO_3$ entsteht neben **isoamylphosphoriger Säure** $C_5H_{11}PH_2O_3$ bei der Einwirkung von PCl_3 auf Fuselöl (WÜRTZ, *A.* 58, 75). Erstere ist eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 0,967 bei 19,5°. Sie löst sich kaum in verdünnter Sodalösung und wird dadurch von der isoamylphosphorigen Säure getrennt. — Letztere ist ein in Wasser untersinkendes Oel. Ihre Salze zersetzen sich leicht und krystallisiren nicht.

Chlorid der isoamylphosphorigen Säure $C_5H_{11}POCl_2$. — *Bildung.* Aus PCl_3 und Fuselöl. — Siedep.: 173°; spec. Gew. 1,109 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 348).

10. Arsensäureäther.

1. Arsensäuremethyläther $(CH_3)_3AsO_4$. — *Bildung.* Aus CH_3J und Ag_3AsO_4 (CRAFTS, *Bl.* 14, 99). — Siedep.: 213—215°, spec. Gew. = 1,5591 bei 14,5°.

2. Arsensäureäthyläther $(C_2H_5)_3AsO_4$. — Siedep.: 235—238°; spec. Gew. = 1,3264 bei 0°. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Arsensäure.

Eine Aethylarsensäure wird nicht gebildet (CRAFTS; SCHIFF, *A.* 111, 370).

3. **Arsensäureisoamyläther** $(C_5H_{11})_3AsO_4$ siedet selbst im Vacuum nicht unzersetzt (CRAFTS).

11. Arsenigsäureäther.

1. **Arsenigsäuremethyläther** $(CH_3)_3AsO_3$. — Siedep.: 128—129°; spec. Gew. = 1,428 bei 9,6° (gegen Wasser von 4°) (CRAFTS, *Bl.* 14, 104).

2. **Arsenigsäureäthyläther** $(C_2H_5)_3AsO_3$. — *Bildung.* Aus C_2H_5J und Silberarsenit; aus $AsCl_3$ (aber nicht AsJ_3) und $C_2H_5.ONa$; durch Erhitzen von Kieselsäureaether mit As_2O_3 auf 200°. Entsteht nicht aus $AsCl_3$ oder As_2O_3 und Alkohol (CRAFTS). — Siedet bei 165—166°; spec. Gew. = 1,224 bei 0° (gegen Wasser von 4°). Wird durch Wasser sofort gespalten; eine Aethersäure entsteht dabei nicht. Verbindet sich mit $AsCl_3$ und $AsBr_3$.

3. **Arsenigsäureisoamyläther** $(C_5H_{11})_3AsO_3$. — Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 288° (CRAFTS).

12. Borsäureäther.

(SCHIFF, *A. Spl.* 5, 154).

Die Borsäureaether entstehen bei der Einwirkung von Chlorbor auf die Alkohole (EBELMEN, BOUQUET, *A.* 60, 251); bei der Destillation von Borax mit ätherschwefelsaurem Salz (ROSE, *J.* 1856, 574); beim Erhitzen von Kieselsäureaethern mit B_2O_3 (EBELMEN, *A.* 57, 319). — Man stellt sie dar durch Erhitzen der Alkohole mit B_2O_3 im Digestor. Der gebildete Aether wird abdestillirt, durch conc. H_2SO_4 von freien Alkohol befreit und rektificirt (SCHIFF). — Die Aether sind flüssig, brennen mit grüner Flamme und werden durch Wasser sofort in Borsäure und Alkohol zerlegt. Mit B_2O_3 erhitzt, gehen sie in saure Aether über, welche aber beim Erhitzen mit Alkoholen wieder neutrale (dreibasische) Aether bilden. Wendet man im letzteren Falle verschiedene Alkohole an, so entstehen gemischte Aether.

Borsaures Silber und Jodäthyl giebt keinen Borsäureaether (NASON, *A.* 104, 125).

1. **Borsäuremethyläther** $(CH_3)_3BO_3$. (Vergl. EBELMEN, BOUQUET.) — Siedep.: 65°; spec. Gew. = 0,940 bei 0°. Giebt beim Erhitzen mit B_2O_3:

Monomethylborat $(CH_3)BO_2$. Dickflüssig, zersetzt sich bei 160° unter Abscheidung von $(CH_3)_3BO_3$; beim Erhitzen bis auf 250° bleibt $(CH_3)B_3O_5$, eine zähe Masse, die beim Erkalten glasig erstarrt.

2. **Borsäureäthyläther** $(C_2H_5)_3BO_3$. — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; = 0,861 bei 26,5°. Giebt mit B_2O_3 erhitzt:

Monäthylborat $C_2H_5BO_2$ — eine syrupöse Flüssigkeit, die auch beim Erhitzen von B_2O_3 mit Alkohol entsteht. Sie siedet nicht unzersetzt, zieht begierig Wasser an und verbindet sich mit Alkohol sofort zu Triäthylborat: $3\,C_2H_5BO_2 + 3\,C_2H_5.OH = 2\,B(C_2H_5)_3BO_3 + B(HO)_3$. Bei 200° zerfällt Monoäthylborat in Triäthylborat und **Aethyltriborat**: $4\,C_2H_5BO_2 = (C_2H_5)_3BO_3 + C_2H_5B_3O_5$. Letzteres ist eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz, die sich bei 300° nicht zersetzt; sie zerfällt mit Wasser in Alkohol und Borsäure und giebt, mit absolutem Alkohol gekocht, Triäthylborat.

Methyldiäthylborat $(CH_3)(C_2H_5)_2BO_3$. — *Bildung.* Aus CH_3BO_2 und absolutem Alkohol bei 100°. — Siedep.: 100—105°; spec. Gew. = 0,904 bei 0°.

3. **Borsäure(normal-)propyläther** $(C_3H_7)_3BO_3$. — Siedep.: 172—175°; spec. Gew. = 0,867 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1874, 498).

Borsäureisopropyläther $(C_3H_7)_3BO_3$. Siedep.: 140° (cor.) (COUNCLER, *J. pr.* (2) 18, 389).

4. **Borsäureisobutyläther** $(C_4H_9)_3BO_3$. — *Bildung.* Aus Isobutylalkohol mit B_2O_3 bei 160—170° (COUNCLER, *J. pr.* [2], 18, 382). — Siedep.: 212°. Wird von NH_3 nicht angegriffen, auch nicht von Anilin bei 200°. — P_2S_5 wirkt beim Erwärmen sehr heftig ein und liefert ein nicht flüchtiges Oel $(C_4H_9S)_3B$ (?), das mit Wasser in Borsäure und Isobutylmercaptan zerfällt.

5. **Borsäureisoamyläther** $(C_5H_{11})_3BO_3$. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 0,872 bei 0°.

Monoisoamylborat $(C_5H_{11})BO_2$. Dickes Oel; spec. Gew. = 0,971 bei 0°.

Diäthylisoamylborat $(C_5H_{11})(C_2H_5)_2BO_3$. Siedep.: 173—175°; spec. Gew. = 0,858 bei 26°.

Aethyldiisoamylborat $(C_5H_{11})_2(C_2H_5)BO_3$. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 0,876 bei 0°.

6. **Borsäurecapryläther (secund.)** $(C_8H_{17})_3BO_3$ (?). (COUNCLER, *J. pr.* [2], 18, 390).

7. **Monocetylborat** $(C_{16}H_{33})BO_2$. Schmilzt bei 58°.

13. Kieselsäureäther.

(FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5).

Man erhält dieselben durch Sättigen der Alkohole mit Chlorsilicium (EBELMEN, *A.* 57, 331). Sie entstehen ferner beim Behandeln der Natriumalkoholate mit Fluorsilicium (KLIPPERT, *B.* 8, 713). Jodsilicium verbindet sich bei 100° mit Aether $(C_2H_5)_2O$ — aber nicht mit Alkohol — zu kieselsaurem Aethyl (FRIEDEL, *B.* 5, 327). — Bei der Einwirkung von Wasser auf neutrale Kieselsäureaether entstehen saure Aether. Durch Chlorsilicium werden Aetherchloride gebildet, die sich mit Alkoholen in HCl und vierbasische Kieselsäureäther umsetzen. Durch Zinkäthyl und Natrium wird den Kieselsäureäthern Sauerstoff entzogen (s. Siliciumalkyle).

1. **Kieselsäuremethyläther** $(CH_3)_4SiO_4$. Siedep.: 120—122°; spec. Gew. = 1,0589 bei 0°.

Dikieselsaures Hexamethyl $(CH_3)_6Si_2O_7$. Entsteht, neben dem vierbasischen Aether, aus $SiCl_4$ und Holzgeist. — Siedep.: 201—202,5°; spec. Gew. = 1,1441 bei 0°.

Monochlorhydrin des kieselsauren Methyls $(CH_3)_3SiO_3Cl$. — *Bildung.* Entsteht nach der Gleichung: $3(CH_3)_4SiO_4 + SiCl_4 = 4(CH_3)_3SiO_3Cl$, beim Erhitzen von (3 Mol.) kieselsaurem Methyl mit (1 Mol.) $SiCl_4$ auf 150°. — Aetherisch riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Siedep.: 115,5°; spec. Gew. = 1,1954 bei 0°.

Dichlorhydrin $(CH_3)_2SiO_2Cl_2$. — *Bildung.* $(CH_3)_4SiO_4 + SiCl_4 = 2(CH_3)_2SiO_2Cl_2$. — Siedep.: 98—103°; spec. Gew. = 1,2595.

Trichlorhydrin $(CH_3)SiOCl_3$. — *Bildung.* 3 Moleküle $(CH_3)_2SiO_2Cl_2$ werden mit 1 Molekül $SiCl_4$ auf 220° erhitzt. — Siedep.: 82—86°.

2. **Kieselsäureäthyläther** $(C_2H_5)_4SiO_4$. — Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,933 bei 20°. Bildungswärme: OGIER, *Bl.* 32, 118. Wird durch Wasser langsam zersetzt, unter Abscheidung von Kieselsäure.

Kieselsaures Diäthyl $(C_2H_5)_2SiO_3$. Flüssig, siedet bei 360°; spec. Gew. = 1,079 bei 24°, und

Dikieselsaures Hexaäthyl $(C_2H_5)_6Si_2O_7$. Siedep.: 235—237°, entstehen neben dem vierbasischen Aether aus $SiCl_4$ und Alkohol. — Der dikieselsaure Aether ensteht auch aus Si_2OCl_6 und Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 147, 362). Wird seine ätherische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt, so entstehen: $(C_2H_5)_5Si_2O_6(NH_2)$, ein im Vacuum bei 280° siedendes Oel, und $(C_2H_5)_4Si_2O_5(NH_2)_2$ (TROOST, HAUTEFEUILLE, *A. ch.* [5] 7, 472).

Ein dem kieselsauren Diäthyläther polymerer Körper $[(C_2H_5)_2SiO_3]_4$ entsteht aus dem Oxychlorid $Si_4O_4Cl_8$ und absolutem Alkohol. Es ist eine bei 270—290° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; Dampfdichte = 19,54 bei 350°. Mit Ammoniakgas, in ätherischer Lösung, erhält man daraus $(C_2H_5)_7Si_4O_{11}NH_2$ und $(C_2H_5)_6Si_4O_{10}(NH_2)_2$ (TROOST, HAUTEFEUILLE).

Chlorhydrine: $(C_2H_5)_3SiO_3Cl$. Entsteht aus dem neutralen Aether — außer durch Erhitzen mit $SiCl_4$ — auch bei der Einwirkung von Salzsäure oder Chloracetyl. Siedep.: 155—157°. — $(C_2H_5)_2SiO_2Cl_2$. Siedep.: 136—138°; spec. Gew. = 1,144 bei 0°. — $(C_2H_5)SiOCl_3$. Siedep.: 104°; spec. Gew. = 1,241 bei 0°.

Gemischte Aether. *Bildung.* Aus den Chlorhydrinen und Alkoholen.

Methyltriäthyläther $(C_2H_5)_3CH_3.SiO_4$. Siedep.: 155—157°; spec. Gew. = 0,989 bei 0°.

Dimethyldiäthyläther $(C_2H_5)_2(CH_3)_2SiO_4$. Siedep.: 143—147°.

Trimethyläthyläther $(C_2H_5)(CH_3)_3SiO_4$. Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°.

3. **Kieselsaures Propyl** $(C_3H_7)_4SiO_4$. Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 0,915 bei 18°. — Beim Erhitzen des Aethers mit Chlorsilicium auf 160° entstehen: $(C_3H_7)_3SiO_3Cl$; Siedep.: 208—210°: spec. Gew. = 0,980; — $(C_3H_7)_2SiO_2Cl_2$; Siedep.: 185—188°; spec. Gew. = 1,028 (CAHOURS, *J.* 1874, 497).

4. Kieselsaures Isobutyl $(C_4H_9)_4SiO_4$. Siedep.: 256—260°; spec. Gew. = 0,953 bei 15° (CAHOURS, *J.* 1874, 349).

5. Kieselsaures Isoamyl $(C_5H_{11})_4SiO_4$. Siedep.: 322—325°; spec. Gew. = 0,868 bei 20° (EBELMEN).

Dimethyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(CH_3)_2SiO_4$. Siedep.: 225—235°.

Aethyltriisoamyläther $(C_5H_{11})_3(C_2H_5)SiO_4$. Siedep.: 280—285°; spec. Gew. = 0,913 bei 0°.

Diäthyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(C_2H_5)_2SiO_4$. Siedep.: 245—250°; spec. Gew. = 0,915 bei 0°.

Triäthylisoamyläther $(C_5H_{11})(C_2H_5)_3SiO_4$. Siedep.: 216—225°.

14. Titansäureäther.

(DEMARÇAY, *J.* 1875, 462.)

Die Verbindung $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2.C_2H_6O$ entsteht bei der Einwirkung von 1 Molekül $TiCl_4$ auf 4 Moleküle absoluten Alkohol. Sie bildet bei 105—110° schmelzende Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man sie mit Natriumalkoholat, so erhält man den unbeständigen Titansäureäther $(C_2H_5)_4TiO_4$, welcher in langen Nadeln krystallisirt und mit Wasser sofort Titansäure abscheidet.

Aethyltitantrichlorid $(C_2H_5)TiOCl_3$ erhält man beim Destilliren von $TiCl_4$ mit Aether $(C_2H_5)_2O$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 14, 98). — Der Körper krystallisirt, schmilzt bei 76—78° und siedet bei 186—188° (cor.) (BEDSON, *A.* 180, 235).

Bei der Einwirkung von $TiPCl_9$ oder $TiPCl_7O$ auf Alkohole entstehen die Verbindungen $(CH_3O)_3TiCl.PH_3O_4$, $(C_2H_5O)_3.TiCl.PH_3O_4$. Es sind gummiartige Massen, die durch Wasser in HCl und $(C_2H_5O)_2TiO.PH_3O_4$ u. s. w. zerfallen. Die letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol (WEHRLIN, GIRAUD, *B.* 30, 248).

Zirkonchlorid setzt sich mit Alkohol um in Chloräthyl und Zirkonerde (HORNBERGER, *A.* 181, 235).

15. Wolframsäureäther.

Bei der Einwirkung von Wolframoxychlorid $WoOCl_4$ auf absoluten Alkohol erhält man ein weifses, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliches, amorphes Pulver $2WoO_3.C_2H_6O$ (MALY, *A.* 139, 240). — Wolframsaures Silber bildet mit Jodäthyl: AgJ, $(C_2H_5)_2O$ und WoO_3 (GÖSSMANN, *A.* 101, 218).

IV. Einfache und gemischte Aether.

Dieselben können betrachtet werden als Verbindungen der Alkohole unter sich. Werden durch den Sauerstoff zwei gleiche Alkoholradikale zusammengehalten, so entstehen die einfachen Aether, bei verschiedenen Radikalen die gemischten Aether. Sie bilden sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Alkoholjodüre; bei der Einwirkung von Jodäthyl (BERTHELOT, *A.* 92, 351) oder überhaupt Aether unorganischer Säuren (BEILSTEIN, *A.* 112, 121) auf Natriumalkoholate und beim Erhitzen der Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure. Im letzteren Falle ist die Reaktion eine continuirliche und verläuft nach den Gleichungen: 1. $C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Die gebildete Aetherschwefelsäure wird aber in höherer Temperatur von dem Alkohol zersetzt. 2. $C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$. Aether und Wasser destilliren über, die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wirkt auf ein ferneres Molekül Alkohol u. s. f. Theoretisch könnte daher eine kleine Menge Schwefelsäure zur Umwandlung einer unbegrenzten Menge Alkohol in Aether dienen, wenn nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zum Theil reducirt würde (WILLIAMSON, *A. ch.* [3] 40, 98).

Die einfachen und gemischten Aether sind Flüssigkeiten, leichter als Wasser und darin wenig oder gar nicht löslich. Sie sind von grofser Beständigkeit: Ammoniak, Alkalien und verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. Ebenso PCl_5 in der Kälte. Natrium entwickelt keinen Wasserstoff, wenn die Aether rein, d. h. alkohol- und wasserfrei sind. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit den Aethern zu Aetherschwefelsäuren. Schwefelsäureanhydrid bildet schwefelsaure und isäthionsaure Aether. Aether mit primären Radikalen werden von 1- oder 2procentiger Schwefelsäure bei 150° nicht ange-

griffen. Aether mit secundären oder ungesättigten Radikalen zerfallen aber, bei gleicher Behandlung, in Alkohole (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Phosphorsäureanhydrid wirkt nicht ein. Salpetersäure und Chromsäure wirken oxydirend. Chlor wirkt lebhaft ein unter Bildung von Substitutionsprodukten. Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas die Aether in Alkohol und Jodür. Aus einem gemischten Aether tritt das kohlenstoffärmere Radikal als Jodür aus: $(C_2H_5)O(C_5H_{11}) + HJ = C_2H_5J + C_5H_{11}.OH$. Namentlich bei CH_3-haltigen Aethern tritt diese Reaktion leicht ein (SILVA, *B.* 8, 1352; 9, 852). Die Aether verbinden sich direkt mit einigen Metallchloriden.

A. Einfache Aether.



$(C_nH_{2n+1})_2O$.

1. **Methyläther** $(CH_3)_2O$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Holzgeist mit Borsäureanhydrid. — *Darstellung.* 1,3 Thl. Holzgeist werden mit 2 Thln. conc. H_2SO_4 auf 140° erhitzt. Man leitet das Gas in conc. H_2SO_4 (welche davon 600 Vol. absorbirt) und tropft in die schwefelsaure Lösung das gleiche Volumen Wasser (ERLENMEYER, KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699). *Darstellung im Grofsen:* TELLIER, *J.* 1877, 1157. — Gas, siedet bei — 23,65° (REGNAULT, *J.* 1863, 70); spec. Gew. = 1,617 (gegen Luft). Verbindet sich mit Salzsäuregas zu der bei 2° siedenden Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ (FRIEDEL, *Bl.* 24, 160, 241).

Chlormethyläther $CH_2Cl.OCH_3$ (FRIEDEL, *Bl.* 28, 171). Siedep.: 59,5° bei 759 mm. Zersetzt sich mit Wasser in HCl, Holzgeist und Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Ammoniak verwandelt ihn in Hexamethylenamin. Kaliumacetat liefert ein bei 117—118° siedendes Acetat $CH_2(OC_2H_3O)(OCH_3)$, das durch Wasser und Alkalien, wie der Chlormethyläther, zerlegt wird.

Dichlormethyläther $(CH_2Cl)_2O$. Siedep.: 105°; spec. Gew. = 1,315 bei 20°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in HCl, Trioxymethylen und Ameisensäure (BUTLEROW, *Z.* 1865, 618).

Tetrachlormethyläther $(CHCl_2)_2O$. Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,606 bei 20°.

Perchlormethyläther $(CCl_3)_2O$. Siedep.: 100°; spec. Gew. = 1,597. Die Dampfdichte = 4,67 (REGNAULT, *A.* 34, 29) entspricht nur der halben Molekularformel. Es tritt also offenbar beim Destilliren eine Spaltung ein (etwa $C_2Cl_6O = CCl_4 + COCl_2$) und erklärt sich daraus der auffallend niedere Siedepunkt des Körpers.

2. **Aethyläther** (Schwefeläther) $(C_2H_5)_2O$. — *Bildung.* Aus Alkohol und HCl, HBr oder HJ bei 200—240°; beim Erhitzen von Alkohol mit $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ oder Chromalaun auf 300° entsteht Aether (REYNOSO, *A. ch.* [3] 48, 385) $C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$ und $C_2H_5Cl + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + HCl$. Auf der gleichen Ursache beruht die Einwirkung der Salze, da diese bei der hohen Temperatur etwas Säure verlieren. Bei der Destillation von Alkohol mit Phosphorsäure oder Arsensäure wird Aether gebildet. — Aus Jodäthyl und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GREENE, *Bl.* 29, 458).

Darstellung. Man mengt 9 Thle. conc. H_2SO_4 mit 5 Thln. Weingeist (von 90%), erhitzt zum Kochen und lässt langsam Alkohol nachfliefsen, wobei die Temperatur der siedenden Mischung zwischen 130—140° gehalten werden muss. Der überdestillirte Aether wird, zur Entfernung von SO_2, mit Kalkmilch geschüttelt und rektificirt. Die letzten Spuren beigemengten Wassers oder Alkohols entfernt man durch wiederholtes Schütteln mit Chlorcalciumlösung und Destilliren über Natrium oder P_2O_5.

Siedep.: 34,97° (REGNAULT); spec. Gew. = 0,7360 bei 0°; = 0,7185 bei 17,5° (HAGER). Reiner Aether erstarrt nicht bei — 100° (MITCHELL, *A.* 37, 356; FRANCHIMONT, *B.* 10, 830). Sein Dampf ist sehr schwer und fliefst noch leichter als Kohlensäuregas an den Wänden der Gefäfse herunter; er bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Bei 17,5° lösen 12 Thle. Wasser 1 Thl. Aether und 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser. 100 Thle. absoluter Aether lösen bei 12° 2 Vol. Wasser (NAPIER, *Bl.* 29, 122). Die Gegenwart von Alkohol im Aether erhöht diese Löslichkeit. Schüttelt man Aether mit dem gleichen Volumen CS_2, so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser. Ein Stückchen Aetzkali mit Aether übergossen färbt sich nach 24 Stunden gelblich, und ebenso der Aether bei Gegenwart von Alkohol (BÖTTGER, *F.* 11, 463). — Löslichkeit des Aethers in conc. Salzsäure: DRAPER, *J.* 1877, 76. — Platinmohr, Chromsäure oder Salpetersäure oxydiren den Aether zu Essigsäure. PCl_5 wirkt erst bei 180° ein. Mit conc. H_2SO_4 verbindet sich der Aether zu Aethylschwefelsäure. Aether mit Wasser und einer kleinen Menge H_2SO_4 auf 150—180° erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Aether bei 0° mit HJ gesättigt, giebt mit Leichtigkeit C_2H_5J (SILVA, *B.* 8, 904).

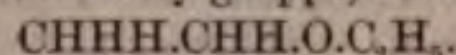
Beim Einathmen bewirkt der Aether Gefühllosigkeit.

Hofmann's Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Thl. Aether und 3 Thln. Weingeist. — Der Aether löst Fette, Alkaloïde u. s. w.

Hydrat $C_4H_{10}O.2H_2O$. — *Bildung.* Entsteht als fester Anflug beim Filtriren einer ätherischen Lösung (TANRET, *Bl.* 30, 505). — Existirt nur unterhalb — 3,5°.

Additionsprodukte des Aethers. — $BeCl_2.2C_4H_{10}O$. Große Prismen (ATTERBERG, *B.* 9, 858). — $HgBr_2.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $AlBr_3.C_4H_{10}O$ (NICKLÈS). — Mit Aluminium und Jod giebt Aether die Verbindung $AlJ_3.Al(C_2H_5O)_3$ (S. 94). — $TlCl_3.C_4H_{10}O.HCl + H_2O$. — $2TlBr_3.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1864, 252). — $TiCl_4.C_4H_{10}O$. Krystallinisch; Schmelzp.: 42—45°; Siedep.: 118—120°. Zerfällt rasch in $TiCl_3(OC_2H_5)$ (BEDSON, *A.* 180, 236). — $SnCl_4.C_4H_{10}O$ (KULLMANN, *A.* 33, 106 und 192; LEWY, *J. pr.* 36, 146) — $SnBr_4.C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $3PCl_5.2C_4H_{10}O$. Blättchen. Löslich in Aether. Zersetzt sich heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure, ohne dass gleichzeitig Aether frei wird. Entwickelt beim Erhitzen HCl und PCl_3 (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 13, 690). — $VdOCl_3.C_4H_{10}O$. Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter 20°. Wird durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). — $SbCl_5.C_4H_{10}O$. Schmelzp.: 68° (WILLIAMS, *B.* 9, 1134). — $SbBr_3.C_4H_{10}O$; — $SbBr_3.2C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 594). — $BiBr_3.C_4H_{10}O + 2H_2O$. Sehr zerfließliche rhombische Prismen (NICKLÈS).

Substitutionsprodukte (LIEBEN, *A.* 111, 121; 146, 180; — ABELJANZ, *A.* 164, 197; — JACOBSEN, *B.* 4, 215). Chlor wirkt sehr heftig auf Aether ein; man muss mit Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt das Chlor den Wasserstoff nur in einer Aethylgruppe, und zwar in folgender Reihe:



$$\underset{2\,3\,4}{CHHH}.\underset{1\,5}{CHH}.O.C_2H_5.$$

Monochloräther $CH_3CHCl.O.C_2H_5$. Entsteht auch beim Sättigen eines Gemenges von Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure $CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = C_2H_4Cl.OC_2H_5 + H_2O$ (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 226). — Siedep.: 97—98°. Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in HCl, Aldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure). Natriumalkoholat bildet NaCl und Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. Wasser zerlegt den Monochloräther in HCl und Aldehydäthylat $CH_3.CH.OH(OC_2H_5)$ (JACOBSEN).

Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$. Siedep.: 140—147°; spec. Gew. = 1,174 bei 23°. Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in HCl, Aethylschwefelsäure und Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$. — PCl_5 bildet C_2H_5Cl und andere Chloride (ABELJANZ). Mit Wasser auf 115—120° erhitzt, zerfällt der Dichloräther in HCl und Chloraldehydäthylat $CH_2Cl.CH{<}^{OH}_{OC_2H_5}$, das durch fernere Wirkung des Wassers in Alkohol, Chloraldehyd und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).COH$ übergeht. Mit Natriumalkoholat entsteht zunächst Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ und beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat, im zugeschmolzenen Rohr, Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. Ebenso wirkt Natriummethylat. Essigsaures Silber bildet AgCl und $CH_2Cl.CH^{OC_2H_3O}_{OC_2H_5}$ (BAUER, *A.* 134, 176).

Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkäthyl unter Bildung von Aethylchloräther $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$. Siedep.: 141°; spec. Gew. = 0,9735 bei 0°. Durch HJ entstehen daraus C_2H_5J und secundäres Butyljodür. Mit Natriumäthylat entsteht Butylenglykoldiäthyläther $CH_2(OC_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$. (Siedep.: 147°) (LIEBEN, *A.* 123, 130; 133, 287). — Ueberschüssiges Zinkäthyl und Dichloräther liefern $CH_2(C_2H_5)CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ (Siedep.: 131,4° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°) (LIEBEN, *A.* 178, 14). Dieser Körper zerfällt mit HJ in C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, das sich aber nicht wie $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H_5)J$, sondern wie $CH_3.CHJ.C_4H_9$ verhält (s. Hexylalkohol, S. 100). Dichloräther und Zinkmethyl geben $CH_2Cl.CH(CH_3)OC_2H_5$. (Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 0,9842 bei 0°).

Beim Behandeln von Dichloräther mit conc. Kalilauge entstehen zwei isomere Produkte $C_4H_9ClO_2$, ein Körper $C_8H_{16}Cl_2O_3$ und daneben wenig Glykolsäure, aber keine Essigsäure.

α-$C_4H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH^{OH}_{C_2H_5}$ ist Chloraldehydalkoholat. Es siedet bei 93—95° und zerfällt beim Destilliren in H_2O und öliges, bei 163—165° siedendes $C_8H_{16}Cl_2O_3 = \begin{matrix}CH_2Cl.CH.\\CH_2Cl.CH\end{matrix}{>}O{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$, welches durch conc. H_2SO_4 in Chloraldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure) gespalten wird. Es ist dies dasselbe Condensationsprodukt, welches direkt aus Dichloräther und Kalilauge entsteht.

β-$C_4H_9ClO_2 = CH_2(OH)CHCl.O.C_2H_5$ ist Oxychloräther. Er siedet bei 151—155° und ist keiner Condensation fähig. Durch conc. H_2SO_4 wird er in HCl, Alkohol und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).CHO$ gespalten.

Ein isomerer Dichloräther ist der salzsaure Aldehyd $CH_3.CHCl.OCHCl.CH_3$ (siehe Aldehyd).

Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$. Siedet nicht unzersetzt. Giebt mit Natriumalkoholat Dichloracetal $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$, das durch conc. H_2SO_4 in Alkohol und Dichloraldehyd gespalten wird. — Trichloräther aus Dichloracetal und PCl_5, siedet bei 167—168° (KREY, *J.* 1876, 475).

Setzt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° fort, so entstehen Tetra- und Pentachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim Arbeiten im Sonnenlicht gelingt es, sämmtlichen Wasserstoff zu verdrängen.

Tetrachloräther $CCl_3.CHClOC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Monochloräther und Chlor, bei Gegenwart von Jod (WÜRTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679); beim Behandeln von Chloral-Alkoholat $CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5)$ mit PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 101, 435; PATERNO, PISATI, *J.* 1872, 303). — Siedet bei 189,7° (bei 758,7 mm); spec. Gew. = 1,4379 bei 0°; = 1,4182 bei 15,2°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr oder direkt mit conc. H_2SO_4 in Alkohol, HCl und Chloral. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal. Alkoholisches Kali bildet Trichlorvinyläthyläther $CCl_2:CCl.OC_2H_5$. Schwefelwasserstoff, durch Tetrachloräther (aus Aether bereitet) geleitet, giebt zwei flüchtige Verbindungen, die sich durch Alkohol trennen lassen. Zunächst krystallisirt $C_4H_6S_2O$ (Nadeln, bei 120—123° schmelzend), in den Laugen bleibt $C_4H_6Cl_2SO$ (Schuppen, bei 70 bis 72° schmelzend) (MALAGUTI, *A.* 32, 29).

Pentachloräther. 1. $CCl_3.CCl_2.OC_2H_5$. Oel; spec. Gew. = 1,645 (JACOBSEN, *B.* 4, 217). Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyläthyläther (BUSCH, *B.* 11, 445). Siedet nicht unzersetzt bei 190—210°.

2. Ein isomerer Pentachloräther $CCl_3.CHCl.OCH_2.CH_2Cl$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Verbindung von Chloral und salzsaurem Glykol $CCl_3.CH(OH)OCH_2.CH_2Cl$. — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,577 bei 8° (HENRY, *B.* 7, 763).

Hexachloräther $CHCl_2.CHCl.OCHCl.CHCl_2$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf mit HCl gesättigten Dichloraldehyd. — Siedep.: 250° (PATERNO, PISATI, *J.* 1871, 508).

Octochloräther $C_4H_2Cl_8O$. — *Bildung.* Aus salzsaurem Aldehyd und Chlor, im Sonnenlicht. — Camphorartig riechende Krystalle, sublimirbar (ROTH, *B.* 8, 1017).

Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$. Schuppen. Schmelzp.: 69° (REGNAULT, *A.* 34, 27); spec. Gew. = 1,900 bei 14,5° (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 4). — Zerfällt beim Sieden: $C_4Cl_{10}O = C_2Cl_6 + C_2Cl_3O.Cl$. Wird durch alkoholisches Schwefelkalium zerlegt: $C_4Cl_{10}O + 2K_2S = C_4Cl_6O + 4KCl + S_2$ (M.).

$C_4Cl_6O = CCl_2:CCl.O.CCl:CCl_2$ (?) Chloroxethose ist ein bei 210° siedendes Oel vom spec. Gew. = 1,652 bei 21°. Es verbindet sich im Sonnenlicht mit Chlor wieder zu Perchloräther, aber bei Gegenwart von Wasser oxydirt es sich zu Trichloressigsäure: $C_4Cl_6O + Cl_4 + 3H_2O = 2C_2HCl_3O_2 + 4HCl$ (M.).

$C_4Cl_6Br_4O$ entsteht aus Chloroxethose und Brom. Bei 96° schmelzende Krystalle.

Verhalten des Perchloräthers: MALAGUTI, *J.* 1855, 606. — Trocknes Brom verbindet sich in der Kälte mit Aether zu einem Oel, das unter 0° in chromrothen Blättern erstarrt. Diese sind $C_4H_{10}O.Br_3$; sie schmelzen bei 22°, zerfließen an der Luft und zersetzen sich beim Erhitzen mit Wasser auf 70—80° in HBr, $C_2H_5.Br$, Bromal und ein bei 175° siedendes, in Wasser unlösliches Oel $C_4H_5Br_3O_2$ (Verbindung von Aldehyd und Bromal) (SCHÜTZENBERGER, *A.* 167, 86).

Dibromäther $C_4H_8Br_2O = CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Vinyläthyläther und Brom (WISLICENUS, *A.* 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit, giebt mit Natriumalkoholat Monobromacetal $CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$.

Tetrabromäther $C_4H_6Br_4O = (CH_2Br.CHBr)_2O$ (?). — *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid und (4 Atomen) Brom bei 100° (KESSEL, *B.* 10, 1671). — Syrup, raucht an der Luft, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destilliren. Mit Wasser wird HBr, aber kein Aldehyd gebildet.

Octobromäther $C_4H_2Br_8O = (CBr_3.CHBr)_2O$ (?). — *Bildung.* Beim allmählichen Erhitzen von Aethylidenoxychlorid mit (16 Atomen) Brom auf 100—210°, neben $C_2H_2Br_4$ und Perbromäther (KESSEL, *B.* 10, 1667). Beim Destilliren des Produktes geht erst $C_4H_2Br_8O$ (Siedep.: 130—190°), dann $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 190—240°) und zuletzt $C_4Br_{10}O$ (Siedep.: 240—280°) über. — Dicke Flüssigkeit. Siedet bei 450—470 mm unzersetzt bei 132—135°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Erhitzen mit Wasser: es entsteht dabei als einzige flüchtige Säure HBr.

Perbromäther $C_4Br_{10}O$. — *Bildung.* S. Octobromäther. — Wurde nicht rein erhalten. Zerfällt mit H_2O in Tribromessigsäure.

Trichlordibromäther $C_4H_5Cl_3Br_2O = CCl_2Br.CClBr.OC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Trichlorvinyläthyläther und Brom (BUSCH, *B.* 11, 446). — Flüssig, erstarrt in der Kälte zu grofsen Krystallen, die bei + 17° schmelzen.

β-Jodäther $CH_2J.CH_2.OC_2H_5$ (*Glykoljodäthylin*). s. Glykol.

3. Propyläther $(C_3H_7)_2O$. Siedep.: 85—86° (CHANCEL, *A.* 151, 304; vgl. LINNEMANN, *A.* 161, 37).

Isopropyläther $(C_3H_7)_2O$. — *Bildung.* Aus Isopropyljodür und Silberoxyd (ERLENMEYER, *A.* 126, 306). — Siedep.: 60—62°.

4. Butyläther $(C_4H_9)_2O$. 1. Normaler. Siedep.: 140,5° bei 741,5 mm; spec. Gew. = 0,784 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 110).

2. Isobutyläther. Siedep.: 100—104°.

3. Secundärer $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH\right)_2O$ entsteht aus salzsaurem Aldehyd und Zinkäthyl. — Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,756 bei 21°. Giebt mit conc. HJ auf 130° erhitzt secundäres C_4H_9J (KESSEL, *A.* 175, 50).

5. Isoamyläther $(C_5H_{11})_2O$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,7994 bei 0° (WÜRTZ, *J.* 1856, 564).

Pentyläther $(C_5H_{11})_2O$. — *Bildung.* Aus dem Jodür des Methylisopropylcarbinols und Ag_2O. — Siedep.: 163°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180—200° in Amylen und Amylenhydrat (Methylisopropylcarbinol (WÜRTZ, *A.* 129, 366).

6. Hexyläther $(C_6H_{13})_2O$. — *Bildung.* Aus secundärem $C_6H_{13}J$ (aus Mannit) und Ag_2O. — Siedep.: 203,5—208,5° (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1863, 521).

7. Octyläther $(C_8H_{17})_2O$. Normaler. — *Bildung.* Aus (Heracleum-)Octylalkohol. Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,8050 bei 17° (MÖSLINGER, *A.* 185, 56).

8. Cetyläther $(C_{16}H_{33})_2O$. Blätter. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300° (FRIDAU, *A.* 83, 22).

B. Gemischte Aether.



$(C_nH_{2n+1}).O.(C_mH_{2m+1})$.

1. Methyläthyläther $CH_3.O.C_2H_5$. — *Bildung.* Aus Jodmethyl und Natriumalkoholat oder C_2H_5J und CH_3ONa (WILLIAMSON, *A.* 81, 77); bei der Einwirkung von Silberoxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Jodmethyl und Jodäthyl (WÜRTZ, *J.* 1856, 563). — Siedep.: 11°.

2. Methylpropyläther $CH_3.O.C_3H_7$. Siedep.: 49—52° (CHANCEL).

3. Aethylpropyläther. 1. Normaler $C_2H_5.O.C_3H_7$. Siedep.: 68—70° (CHANCEL); 63—64° bei 748 mm (BRÜHL, *A.* 200, 177).

2. Aethylisopropyläther $C_3H_7.O.C_2H_5$. Siedep.: 54°; spec. Gew. = 0,7447 bei 0° (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 374). Zerfällt beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° in Weingeist und Isopropylalkohol (ELTEKOW)

4. Aethylbutyläther $C_4H_9.O.C_2H_5$. 1. Normaler. Siedep.: 91,7° bei 742,7 mm; spec. Gew. = 0,7694 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 167).

2. Aethylisobutyläther $C_4H_9.O.C_2H_5$. Siedep.: 78—80°; spec. Gew. = 0,7507 (WÜRTZ, *A.* 93, 117).

5. Methylisoamyläther $CH_3.O.C_5H_{11}$. Siedep.: 92° (WILLIAMSON, *A.* 81, 80).

6. Aethylisoamyläther $C_2H_5.O.C_5H_{11}$ (WILLIAMSON). Siedep.: 112°; spec. Gew. = 0,764 bei 18° (REBOUL, TRUCHOT, *Z.* 1867, 439; GUTHRIE, *A.* 105, 37).

7. Aethylpentyläther aus Methylisopropylcarbinol $C_5H_{11}.O.C_2H_5$. Siedep.: 102—103° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,759 bei 21° (REBOUL, TRUCHOT).

8. Propylamyläther $C_3H_7.O.C_5H_{11}$. Normaler. Siedep.: 125—130° (CHANCEL).

9. Aethylhexyläther $C_6H_{13}.O.C_2H_5$. 1. Normaler. Siedep.: 134—137° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139).

2. Aus secundärem $C_6H_{13}Cl$ (aus Petroleum) und alkoholischem Kali. — Siedep.: 132—133°; spec. Gew. = 0,776 bei 13° (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 241; SCHORLEMMER, *Z.* 1866, 606).

3. Isomerer $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ aus Dichloräther und Zinkäthyl. — Siedep.: 131,4° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0° (LIEBEN).

10. Methylheptyläther $C_7H_{15}.O.CH_3$ aus Methylhexylcarbinol (aus Ricinusöl). Siedep.: 160,5—161°; spec. Gew. = 0,830 bei 16,5° (WILLS, *J.* 1853, 509).

11. Aethylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_2H_5$. 1. Normaler aus Heptyljodid. Siedep.: 165° bei 748,3 mm; spec. Gew. = 0,790 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 5).

2. Aus Methylhexylcarbinol. Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,791 bei 16° (W.).

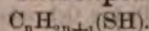
12. Isoamylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_5H_{11}$ aus Methylhexylcarbinol. Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 0,608 bei 20° (W.).

13. Aethyloctyläther $C_8H_{17}.O.C_2H_5$. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 0,794 bei 17°.

14. Aethylcetyläther $C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 20° (BECKER, *A.* 102, 220).

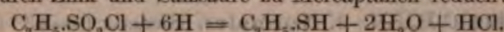
15. Isoamylcetyläther $C_{16}H_{33}.O.C_5H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 30° (BECKER).

V. Mercaptane.



$C_nH_{2n+1}(SH)$.

Die Mercaptane sind Thioalkohole, d. h. Alkohole, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch einen mehr saueren Charakter, verbinden sich leicht mit Metalloxyden (z. B. mit HgO: *corpus mercurio aptum*). Doch gehen sie auch Verbindungen mit (organischen) Säuren ein. Die Mercaptane sieden niedriger als die entsprechenden Alkohole und haben einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefel- und Salpetersäure. Mit Ersterer entstehen keine den Aetherschwefelsäuren analoge Verbindungen, sondern die Mercaptane werden oxydirt: $2C_2H_5.SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590). Salpetersäure, selbst überschüssige und rauchende, oxydirt nur den Schwefel, indem dabei Sulfonsäuren entstehen: $C_2H_5.S^{II}H + O_3 = C_2H_5.S^{VI}O_2.OH$. Die Chloride dieser Sulfonsäuren werden durch Zink und Salzsäure zu Mercaptanen reducirt (VOGT, *A.* 119, 152).



$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + 2H_2O + HCl.$$

Man erhält die Mercaptane beim Behandeln der Alkohole mit P_2S_5. Zu ihrer Darstellung lässt man ein Alkoholjodür auf KHS einwirken oder destillirt eine Lösung von ätherschwefelsaurem Salz mit einer Lösung von KSH. — Die Metallverbindungen erhält man direkt aus den Mercaptanen und Metalloxyden. Die Quecksilberverbindung lässt sich meistens durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Oder man fällt das Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung eines Metallsalzes (Bleiacetat u. s. w.). Doch geht hierbei zuweilen ein Theil der Säure des Metallsalzes in den Niederschlag ein (z. B. mit $HgCl_2$).

1. Methylmercaptan $CH_3.SH$. Siedep.: 20° (GREGORY, *A.* 15, 239).

Perchlormethylmercaptan CCl_3SCl. — *Bildung.* Man leitet Chlor in mit wenig ($^1/_{500}$) Jod versetzten Schwefelkohlenstoff, zerstört den gebildeten Chlorschwefel mit Wasser und destillirt. — Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 146,5—148° (cor.); spec. Gew. = 1,712 bei 12,8° (gegen H_2O von 0°). Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 200°, in CCl_4 und Chlorschwefel. Beim Erhitzen mit Silber auf 160° entsteht $CSCl_2$. Mit Wasser auf 160° erhitzt zerfällt es in CO_2, HCl und S; ebenso, und zwar sehr leicht, durch Alkalien. Durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird es in Trichlormethylsulfonsäurechlorid übergeführt (RATHKE, *A.* 167, 195). Bei der Einwirkung von Kaliumsulfit entsteht ein trisulfonsaures Salz $C(SH)(SO_3K)_3$.

2. Aethylmercaptan $C_2H_5.SH$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von mit SO_2 gesättigtem absoluten Alkohol im Rohre entstehen Mercaptan, Aethylschwefelsäure (ENDEMANN, *A.* 140, 336) und daneben Aether $(C_2H_5)_2O$ und freie Schwefelsäure. Wird auf 200° erhitzt so scheidet sich noch Schwefel ab (PAGLIANI, *B.* 11, 155). — *Darstellung.* Kalilauge von 1,3 spec. Gew. wird mit H_2S gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen einer gleich starken

Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk aus dem Wasserbade destillirt (LIEBIG, *A.* 11, 14). Es enthält dann noch $(C_2H_5)_2S$ beigemengt (CLAESSON). Man bereitet C_2H_5SNa, verdunstet dessen alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in H_2O, entfernt durch Benzol das $(C_2H_5)_2S$ und versetzt mit verdünnter H_2SO_4 (CLAESSON). — Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 36,2°; spec. Gew. = 0,835 bei 21° (LIEBIG). Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallisirt beim Verdunsten am Glasstab (durch Bildung des Hydrates?). Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5.SH + 3Br = C_2H_5Br + HBr + BrS$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 189). Eine alkoholische Lösung von $FeCl_3$ wird durch Mercaptan gebläut (RATHKE, *A.* 161, 148). — Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,23 oxydirt zu thioäthylsulfonsaurem Aethyl (S. 128); stärkere Salpetersäure erzeugt Aethylsulfonsäure.

Verbindungen (CLAESSON, *J. p.* [2] 15, 183): $C_2H_6S + 18H_2O$ entsteht bei niederer Temperatur. In H_2O und C_2H_5SH unlösliche Krystalle. — $C_2H_5.SNa$ erhält man durch Lösen von Natrium in einem Gemisch von Mercaptan und reinem Aether oder aus $C_2H_5.SH$ und $C_2H_5.ONa$. — Undeutlich krystallisirte Masse, in Wasser und Alkohol löslich; verliert beim Kochen mit Wasser alles Mercaptan. Oxydirt sich an trockner Luft zu äthylsulfinsaurem Natrium. — $Zn(C_2H_5S)_2$. — $Cd(C_2H_5S)_2$. — $Hg(C_2H_5S)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76° (OTTO, *B.* 13, 1290). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 12—15 Thln. kochendem Alkohol (Liebig, *A.* 11, 17). Wird von Salpetersäure glatt in das Sulfonsäuresalz $(C_2H_5SO_3)_2Hg.HgO$ übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° glatt in Quecksilber und Aethyldisulfid (OTTO, *B.* 13, 1289). — $C_2H_5S.HgCl$. *Darstellung:* Durch Fällen einer alkoholischen Mercaptanlösung mit $HgCl_2$. — Blättchen (DEBUS, *A.* 72, 18); — Verbindung mit Jodoform $2Hg(C_2H_5S)_2.CHJ_3$. Nadeln. Schmelzp.: 85,5° (OPPENHEIM, JACKSON, *B.* 8, 1832). — $Tl.C_2H_5S$. Gelber Niederschlag, leicht zersetzbar durch Säuren. — $C_2H_6S.TiCl_4$; — $2C_2H_6S.TiCl_4$. (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 132). — $Sn(C_2H_5S)_4$. Dickes Oel, scheidet beim Kochen mit Wasser Zinnoxyd ab; zerfällt bei der trocknen Destillation in Zinn und Aethyldisulfid. — $Pb(C_2H_5S)_2$. Gelber Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° in PbS und Aethylsulfid (OTTO). — $P(C_2H_5S)_3$ = Thiophosphorigsäureäther (S. 133). — $As(C_2H_5S)_3$. *Darstellung:* Aus $AsCl_3$ und C_2H_5SNa. Widrig riechendes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Arsen und $(C_2H_5)_2S_2$. — $SbCl_3.C_2H_6S$. Oel. — $Bi(C_2H_5S)_3$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. — $Fe(C_2H_5S)_2$. Eisenoxydsalze werden durch Mercaptan leicht und vollständig reducirt. — $Co(C_2H_5S)_2$. — $Ni(C_2H_5S)_2$. — $Pt(C_2H_5S)_2$. Hellgelber Niederschlag (ZEISE). — $Au.C_2H_5S$ (Z.).

Dichlormercaptan (?) $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl.CH_2.SCl$ (?) (GUTHRIE, *A.* 113, 275). — *Bildung.* Aus Aethylen C_2H_4 und SCl_2. — Senfölartig riechendes Oel, unlöslich in H_2O, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Aether; spec. Gew. = 1,408 bei 13°. Zersetzt sich beim Erhitzen.

3. Propylmercaptan $C_3H_7.SH$. 1. Normales. Siedep.: 67—68° (ROEMER, *B.* 6, 784). — $Hg.(C_3H_7S)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 68°. — 2. Isopropylmercaptan. Siedep.: 57—60°; giebt mit Chromsäure $C_6H_{14}S$ und bei der Oxydation mit Salpetersäure Isopropylsulfonsäure $C_3H_7.SO_3H$ (CLAUS, *B.* 5, 659; 8, 532).

4. Butylmercaptane $C_4H_9.SH$. 1. Normales. Siedep.: 97—98°; spec. Gew. = 0,858 bei 0° (SAYTZEW, GRABOWSKY, *A.* 171, 251; 175, 351). — 2. Isobutylmercaptan. Siedep.: 88°; spec. Gew. = 0,848 bei 11,5° (HUMANN, *A.* 95, 256). — 3. Secundärbutylmercaptan $(C_2H_5)CH(CH_3)SH$. Siedep.: 84—85°; spec. Gew. = 0,8299 bei 17°. — $(C_4H_9S)_2Hg$ bildet bei 189° schmelzende Schuppen (REYMANN, *B.* 7, 1287).

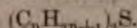
5. Isoamylmercaptan $C_5H_{11}.SH$. Siedep.: 120,1° (cor.); spec. Gew. = 0,8548 bei 0° (KOPP, *A.* 95, 346; vgl. KRUTZSCH, *A.* 52, 317; BALARD, *A.* 52, 313).

6. Hexylmercaptane $C_6H_{13}.SH$. 1. Mit Normalhexyl (?). Aus gechlortem (Steinöl-) Hexan und KHS. — Siedep.: 145—148° (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291). — 2. Mit secundärem Hexyl $(C_4H_9).CH(CH_3).SH$. Aus Mannit. — Siedep.: 142° (cor.); spec. Gew. = 0,8856 bei 0°. — $(C_6H_{13}S)_2Hg$ ist flüssig und hat ein spec. Gew. = 1,6502 bei 0° (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150).

7. Cetylmercaptan $C_{16}H_{33}.SH$. Krystallisirt, schmilzt bei 50,5° (FRIDAU, *A.* 83, 18).

8. Myricylmercaptan $C_{30}H_{61}.SH$. Amorphes, gelbliches Pulver. Schmelzp.: 94,5° (PIEVERLING, *A.* 183, 349).

VI. Sulfide.



$(C_nH_{2n+1})_2S$.

Sie entstehen durch Vertretung des Sauerstoffes in einfachen oder gemischten Aethern durch Schwefel. Man stellt sie dar durch Destillation der Alkoholjodüre oder ätherschwefelsauren Salze mit Schwefelkaliumlösung. Hierbei entstehen aber auch Mercaptane, und zwar um so mehr, je gröſser die zugesetzte Wassermenge ist, weil ein Theil des Alkalisulfids durch Wasser in Alkali und Sulfhydrat zerlegt wird. Aus dem gleichen Grunde werden bei der Darstellung von Mercaptanen gleichzeitig Sulfide erhalten, namentlich bei Anwendung schwächerer Basen (Na_2S statt K_2S). Leitet man während der Destillation H_2S ein, so wird weniger Sulfid gebildet. Durch Destillation mit Lösungen von Aetzkali und ätherschwefelsaurem Salz wird dem Sulfid alles Mercaptan entzogen. $C_2H_5.SH + KHO = C_2H_5.SK + H_2O$ und $C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$ (Claesson, *J. p.* [2] 15, 218).

Die Sulfide sind flüssig, flüchtig, indifferent. Sie verbinden sich mit einigen Metallchloriden, wie $HgCl_2$. Durch Salpetersäure werden sie in indifferente Sulfoxyde und Oxyde (Sulfone) übergeführt, indem ein oder zwei Atome Sauerstoff sich ablagern. Durch Reduktionsmittel (Zn und HCl) gehen die Sulfoxyde (aber nicht die Sulfone) wieder in Sulfide über. Die Sulfone entstehen auch durch Behandeln von Sulfinsäuresalzen mit Alkyljodüren, $C_2H_5.SO_2Na + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.C_2H_5$ (Otto, *B.* 13, 1274). Alkoholjodüre lagern sich direkt an die Sulfide an und bilden Jodüre starker Basen. Diese Jodüre liefern mit Silberoxyd die freien Basen. Letztere, sowie deren Salze sind nicht unzersetzt flüchtig (Oefele). — Chlor wirkt auf die Sulfide substituirend ein. Brom (2 Atome) verbindet sich direkt mit den Sulfiden.

Bei der Einwirkung von Alkoholjodüren auf Kaliumpolysulfid entstehen Polysulfide. Dieselben werden ebenfalls gebildet bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptide (Kekulé, Linnemann, *A.* 123, 273) $2C_2H_5.SNa + J_2 = 2NaJ + (C_2H_5)_2S_2$. Durch Reduktionsmittel gehen sie in Monosulfide über. Salpetersäure erzeugt aus denselben zunächst den Aether einer Thiosulfonsäure und dann eine Sulfonsäure: $(C_2H_5)_2S_2 + O_2 = (C_2H_5)_2S_2O_2$ ($= C_2H_5SO_2.SC_2H_5$) und $(C_2H_5)_2S_2 + H_2O + O_5 = 2C_2H_5.SO_3H$ (Lukaschewicz, *Z.* 1868, 641).

1. **Methylsulfid** $(CH_3)_2S$. Siedep.: 37,1—37,5° bei 754,7 mm (Beckmann, *J. p.* [2] 17, 453); spec. Gew. = 0,845 bei 21° (Regnault, *A.* 34, 26). Verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem Bromid $(CH_3)_2S.Br_2$ (Cahours, *A.* 135, 355). — $(CH_3)_2S.HgCl_2$. — $2(CH_3)_2S.PtCl_4$ (Loir, *A.* 87, 371). — $(CH_3)_2S.HgJ_2$. Gelbe Krystalle, die bei 87° schmelzen (Loir, *A.* 107, 234).

Chlor bildet die öligen Substitutionsprodukte $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl_2)_2S$ und $(CCl_3)_2S$, von denen nur das letzte unzersetzt bei 156—160° siedet (Riche, *A. ch.* [3] 43, 283).

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Methylsulfid zu **salpetersaurem Schwefelmethyloxyd** $(CH_3)_2SO.HNO_3$ (zerflieſsliche Nadeln), aus denen durch Baryumcarbonat das freie Oxyd als ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten wird, das beim Abkühlen erstarrt. Das Oxyd verbindet sich direkt mit Salpetersäure und wird durch Zn und H_2SO_4 zu Schwefelmethyl reducirt.

Dimethylsulfon $(CH_3)_2SO_2$, durch Erhitzen von Schwefelmethyl mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 109° und siedet bei 238° ohne Zersetzung (Saytzew, *A.* 144, 148).

Trimethylsulfin $(C_2H_3)_3S$. Schwefelmethyl verbindet sich, schon in der Kälte, mit Jodmethyl zu Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$, das in Prismen krystallisirt. Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalische, ölige Base erhalten. Auch beim Erhitzen von Schwefelmethyl mit Aethylenbromid, Methylenjodid, HJ oder HBr entstehen Trimethylsulfinsalze: $3(CH_3)_2S + C_2H_4.Br_2 = 2S(CH_3)_3Br + C_2H_4.S$ (Cahours, *A.* 125, 355; Salze: *A. ch.* [5] 10, 13). Ebenso beim Erhitzen von (2 Mol.) CH_3J mit (1 Mol.) Schwefel auf 160—190° (Klinger, *B.* 10, 1880). — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind ungemein zerflieſslich. — $(CH_3)_3S.Cl.AuCl_3$, dicke Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. — $[(CH_3)_3SCl]_2.PtCl_4$, Combinationen von Würfel und Oktaëder (Klinger). — Trimethylsulfinsulfhydrat $(CH_3)_3S.HS + H_2O$. *Bildung:* Aus dem Oxyd und H_2S (Brown, Blaikie, *J.* 1878, 518). — Verhält sich wie die Alkalisulfhydrate. Löst Trimethylsulfinoxyd und bildet das Sulfid $([CH_3]_3S)_2S$, das sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Methylsulfid umsetzt $(S[CH_3]_3)_2S = 3(CH_3)_2S$. — Trimethylsulfinsulfid löst Schwefelantimon und Schwefel, Letzteren unter Bildung von $[S(CH_3)]_2S_5$. Es oxydirt sich rasch an der Luft. — Hyposulfid $[(CH_3)_3S]_2.S_2O_3 + H_2O$. *Bildung:* Bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Trimethylsulfinpolysulfid an der Luft (Brown, Blaikie). — Rechtwinklige Prismen. Sehr hygroskopisch.

Unlöslich in Alkohol; liefert bei 135° Dimethylsulfid $(CH_3)_2S$. — Trimethylsulfinchromat und -jodat explodiren bei 140° (BROWN, BLAIKIE). — Das Oxalat $[S(CH_3)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$ bildet hygroskopische Blätter. Es zerfällt bei 140° in Dimethyldisulfid und Oxalsäuremethylester $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 = (CH_3)_2S_2 + (CH_3)_2.C_2O_4$.

Methyldisulfid $(CH_3)_2S_2$. Siedep.: 116—118° (CAHOURS, *A.* 61, 92); bei 112,1° bei 743,8 mm (PIERRE, *A.* 80, 128); spec. Gew. = 1,06358 bei 0°; = 1,046 bei 18°. Verbindet sich mit Chlor zu $(CH_3)_2S_2Cl_2$, das gelbe, rhombische Krystallblätter bildet. Durch überschüssiges Chlor entsteht Perchlormethylsulfid $(CCl_3)_2S$ (RICHE, *A.* 92, 356). Verdünnte Salpetersäure führt das Methyldisulfid in methylthiosulfonsaures Methyl $(CH_3)_2S_2O_2$ über (LUKASCHEWICZ).

Perchlormethyltrisulfid $(CCl_3)_2S_3$ entsteht neben Perchlormethylmercaptan $CCl_3.SCl$, beim Einleiten von trocknem Chlor in mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff. — Platte Prismen, schmilzt bei 57,4°, zersetzt sich beim Destilliren (RATHKE, *A.* 167, 209).

2. Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Thionylchlorid $SOCl_2$ (GAUHE, *A.* 143, 266); bei der Destillation von Quecksilbermercaptid: $(C_2H_5S)_2Hg = (C_2H_5)_2S + HgS$. — Unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, Siedep.: 91°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0° (PIERRE, *J.* 1851, 51); Siedep.: 91,9° bei 754,7 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 451). Indifferent, entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff, verbindet sich direkt mit einigen Chloriden u. s. w. — Aus einer alkoholischen Sublimatlösung wird durch Aethylsulfid die Verbindung $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ krystallinisch gefällt. Sie krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen und schmilzt bei 90°. — $2(C_2H_5)_2S.PtCl_4$, gelbe Nadeln, die bei 108° schmelzen (LOIR, *A. ch.* [3] 39. 441). — $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$, gelbe bei 110° schmelzende Krystalle (LOIR. *A.* 107, 234). — $(C_2H_5)_2S.TiCl_4$; $2(C_2H_5)_2S.TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 132).

Chlor wirkt auf Aethylsulfid ein unter Bildung von: $(C_2H_3Cl_2)_2S$ hellgelbe Flüssigkeit, Siedep.: 167—172°; spec. Gew. = 1,547 bei 12°; — $(C_2H_2Cl_3)_2S$, flüssig; Siedep.: 189—192°; spec. Gew. = 1,219 bei 13,5°; — $(C_2HCl_4)_2S$, flüssig, Siedep.: 217—222°. — Durch weiteres Chloriren im direkten Sonnenlicht entstehen C_2Cl_6 und wahrscheinlich $(C_2Cl_5)_2S$ (RICHE, *A.* 92, 358). — Das Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthyldisulfid $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$, welches man aus C_2H_4 und Cl_2S_2 erhält (GUTHRIE, *A.* 116, 241).

Brom verbindet sich mit Schwefeläthyl zu $(C_2H_5)_2SBr_2$, das gelbroth, krystallinisch ist und sich leicht zersetzt. Durch KJ erhält man daraus das Jodid $(C_2H_5)_2S_2$ als schwarze Flüssigkeit. Zinkäthyl führt das Jodid wieder in Aethylsulfid über (RATHKE, *A.* 152, 214).

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 oxydirt das Aethylsulfid zu dem **Oxyde** $(C_2H_5)_2SO$. Dies ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Zn und H_2SO_4 wird das Oxyd zu Aethylsulfid reducirt (SAYTZEW, *A.* 144, 153). — $(C_2H_5)_2SO.HNO_3$, Syrup (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 473).

Durch rauchende Salpetersäure geht Aethylsulfid in **Aethylsulfon** $(C_2H_5)_2SO_2$ über. Dasselbe entsteht auch aus Bleiäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *B.* 12, 846). Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248°. Es löst sich in 6,4 Thl. Wasser bei 16°. Von PCl_5 oder Zinkäthyl wird es nicht angegriffen (OEFELE, *A.* 132, 88).

Triäthylsulfinjodür $S(C_2H_5)_3J$ entsteht leicht beim Kochen von $(C_2H_5)_2S$ mit Jodäthyl und etwas Wasser (OEFELE, *A.* 132, 82). Es bildet sich auch bei der Einwirkung von HJ auf Schwefeläthyl $(2[C_2H_5]_2S + HJ = S(C_2H_5)_3J + C_2H_5.SH)$, oder von HJ auf Mercaptan $(3C_2H_5.SH + HJ = S(C_2H_5)_3J + 2H_2S)$, und von Jodäthyl auf Mercaptan $(C_2H_5.SH + 2C_2H_5J = S(C_2H_5)_3J + HJ)$ (CAHOURS, *A.* 135, 352; 136, 151).

Das Jodür krystallisirt in rhombischen Blättern. Es löst sich leicht in Wasser und zerfällt beim Destilliren in $(C_2H_5)_2S$ und C_2H_5J. Zinkäthyl ist ohne Wirkung auf das Jodür. — Durch Silberoxyd erhält man daraus das freie Triäthylsulfinoxydhydrat $S(C_2H_5)_3.OH$ in sehr zerfliefslichen Krystallen. Dies ist eine starke Base, bläut Lackmus, zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Die Salze krystallisiren schwer und sind zerfliefslich.

Salze: DEHN, *A. Spl.* 4, 90. Das salzsaure Salz giebt mit $PtCl_4$ die Verbindung $2(S[C_2H_5]_3.HCl).PtCl_4$ in dunkelrothgelben, monoklinen Prismen, die sich bei 20,7° in 30 Thl. Wasser lösen. — $S(C_2H_5)_3Cl.4HgCl_2$. Löslich in 65,8 Thl. Wasser von 20°, in 8 Thl. bei 80°. — $S(C_2H_5)_3J.HgJ_2$. — $S(C_2H_5)_3J.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. p.* [2] 6, 82). — $S(C_2H_5)_3NO_3.AgNO_3$. — Das Cyanid $S(C_2H_5)_3CN$ erhält man aus dem Jodür und AgCy. Es krystallisirt in Nadeln und zerfällt beim Kochen mit Natron in $(C_2H_5)_2S$, NH_3 und Propionsäure (GAUHE, *Z.* 1868, 622).

Aethyldisulfid $(C_2H_5)_2S_2$. — *Bildung.* Aus Mercaptan und conc. H_2SO_4: $2C_2H_5SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590). Aus

Thialdehyd $(C_2H_4S)_3$ und HJ (Siedep.: 127°) bei 160° (BÖTTINGER, *B.* 11, 2206). — Man stellt es dar durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali, Kaliumdisulfid und Wasser (ZEISE, *A.* 11, 1; MORIN, *A.* 32, 267; LÖWIG, KOPP, *A.* 35, 345; CAHOURS, *A.* 61, 98) oder durch Versetzen einer wässrigen Natriummercaptidlösung mit etwas weniger als der theoretischen Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279). — Knoblauchartig riechendes Oel, Siedep.: 151° (CAHOURS); in Wasser sehr wenig löslich. Giebt mit verd. HNO_3 äthylthiosulfonsaures Aethyl $C_2H_5SO_2.SC_2H_5$. Mit Jodäthyl liefert Aethyldisulfid Triäthylsulfinjodür.

Dichloräthyldisulfid $(CH_2Cl.CH_2)_2S_2$ entsteht aus Aethylen C_2H_4 und Chlorschwefel (S_2Cl_2) bei 100° (GUTHRIE, *A.* 119, 91; 121, 108). — Blassgelbes Oel vom spec. Gew. = 1,346 bei 19°, dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem $(CH_2[OH].CH_2)_2S_2$ entsteht, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor geht das Dichloräthyldisulfid in Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ über.

Tetrachloräthyldisulfid $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$ erhält man beim Durchleiten von Aethylen durch siedenden Chlorschwefel (SCl). — Blassgelbes Oel, spec. Gew. = 1,599 bei 11°; nicht unzersetzt flüchtig, in Wasser unlöslich, giebt mit Chlor: $(C_2H_2Cl_3)_2S$ (GUTHRIE, *A.* 116, 234).

Aethyltetrasulfid $(C_2H_5)_2S_4$ bildet sich bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Mercaptan, beide in CS_2 gelöst. $2C_2H_5.SH + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_4 + 2HCl$. Es ist ein widrig riechendes Oel, das bei der Destillation im Dampfstrome in Trisulfid und Schwefel zerfällt. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° geht es in **Pentasulfid** $(C_2H_5)_2S_5$ über, das eine zähe Masse bildet (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 214).

Methyläthylsulfid $CH_3.S.C_2H_5$. Siedep.: 65—66° (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 206); spec. Gew. = 0,837 bei 20° (CLAESSON). Giebt bei der Oxydation öliges $(CH_3)(C_2H_5)SO$. — $2(CH_3.S.C_2H_5).HgJ_2$, gelbes Krystallpulver (LINNEMANN, *A.* 120, 64).

Methyläthylsulfon $(CH_3.C_2H_5)SO_2$. — *Bildung.* Beim Oxydiren des Sulfids $(CH_3.C_2H_5)S$ mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 455). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 36°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether, äußerst leicht in C_6H_6 und $CHCl_3$.

Methyldiäthylsulfinjodür $(C_2H_5)_2.CH_3.SJ$ bildet sich durch Erwärmen auf 100° von $(C_2H_5)_2S$, CH_3J und $^1/_4$ Vol. H_2O (KRÜGER). — Es ist ein Syrup. Auch die anderen Salze der Base krystallisiren schwer, leichter die Doppelsalze. — Das Chloroplatinat krystallisirt regulär, es schmilzt unter Zersetzung bei 214°. — $(C_2H_5)_2CH_3.SCl.AuCl_3$, lange, gelbe Nadeln, die bei 192° schmelzen. — $(C_2H_5)_2CH_3.SCl.6HgCl_2$, hexagonale Krystalle, Schmelzp.: 198°. — $(C_2H_5)_2CH_3.SCN.HgJ_2$.

Das **isomere Aethylmethyläthylsulfinjodür** $(C_2H_5)(CH_3)S.C_2H_5J$ entsteht aus Methyläthylsulfür und C_2H_5J (KRÜGER). — Es krystallisirt in äußerst zerfließlichen Nadeln. — Das Chloroplatinat schmilzt bei 186°; es krystallisirt monoklin und geht durch längeres Digeriren seiner wässrigen Lösung in die isomere Verbindung des Methyldiäthylsulfins über. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 178°. — $(C_2H_5)(CH_3S)(C_2H_5)CN.HgJ_2$.

Erhitzt man CH_3J und $(C_2H_5)_2S$ auf 120°, statt auf 100°, so erhält man kein Diäthylmethylsulfinjodür, sondern Trimethyl- und Triäthylsulfinjodür: $2(C_2H_5)_2S + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + (C_2H_5)_3SJ + C_2H_5J$. Jodäthyl wirkt selbst bei 150° auf $(CH_3)_3SJ$ nicht ein, aber Jodmethyl und $(C_2H_5)_3SJ$ setzen sich leicht um: $(C_2H_5)_3SJ + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + 3C_2H_5J$ (KRÜGER).

3. Propylsulfide $(C_3H_7)_2S$. 1. Mit Normalpropyl. Siedep.: 130—135°; spec. Gew. = 0,814 bei 17° (CAHOURS, *J.* 1873, 517). — $S(C_3H_7)_3J$ (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 47). — 2. Mit secundärem Propyl. Siedep.: 120,5° bei 763,1 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 459). Wird von Salpetersäure zu Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt (CLAUS, *B.* 8, 533). Mit Chamäleonlösung erhält man Isopropylsulfon $(C_3H_7)_2SO_2$, das krystallinisch ist, bei 36° schmilzt und in Wasser äußerst leicht löslich ist (BECKMANN).

4. Butylsulfide $(C_4H_9)_2S$. 1. Mit Normalbutyl. Siedep.: 182°; spec. Gew. = 0,8523 bei 0° (SAYTZEW, *A.* 171, 253). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 führt es in das Oxyd $(C_4H_9)_2SO$ über, welches in Nadeln krystallisirt und bei 32° schmilzt. Rauchende Salpetersäure erzeugt das Sulfon $(C_4H_9)_2SO_2$ Krystallplatten, Schmlzp.: 43,5° (GRABOWSKY, *A.* 175, 348). — 2. Isobutylsulfid. Siedep.: 172—173° (bei 747 mm); (GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 171, 254); Siedep.: 170,5 bei 752 mm; spec. Gew. = 0,8363 bei 10° (BECKMANN). — 3. Mit secundärem Butyl $(C_4H_9)_2S$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8317 bei 23°. Verbindet sich mit CH_3J zu $(C_4H_9)_2.CH_3.SJ$ (REYMANN, *B.* 7, 1288).

Isobutylsulfoxyd $(C_4H_9)_2SO$ entsteht durch Oxydation des Isobutylsulfid mit concentrirter HNO_3. Schmlzp.: 68,5°. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $(C_4H_9)_2SO.HNO_3$. Syrup. — Chamäleonlösung oxydirt das Sulfoxyd zu

Isobutylsulfon $(C_4H_9)_2SO_2$. Dieses ist flüssig, erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +17°. Spec. Gew. = 1,0056 bei 18°. Siedet unzersetzt bei 265°. Sehr beständig (BECKMANN).

5. **Isoamylsulfid** $(C_5H_{11})_2S$. Siedep.: 216° (BALARD, *A.* 52, 312). — Giebt mit rauchender Salpetersäure:

Sulfoxyd $(C_5H_{11})_2SO$. Nadeln. Schmelzp.: 37—38°; in H_2O unlöslich (SAYTZEW, *A.* 139, 354).

Isoamylsulfon $(C_5H_{11})_2SO_2$. — *Bildung.* Beim Oxydiren des Isoamylsulfoxydes $(C_5H_{11})_2SO$ mit Chamäleonlösung. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Sulfoxyd beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° direkt zu Isoamylsulfonsäure, ohne das Sulfon $(C_5H_{11})_2SO_2$ zu bilden (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 441). — Lange Nadeln. Schmlzp.: 31°. Siedet unzersetzt bei 295°. Wenig löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. PCl_5, sowie Reduktionsmittel (HJ, Zn und H_2SO_4 u. s. w.) sind ohne Wirkung.

Isoamyldisulfid $(C_5H_{11})_2S_2$. Siedep.: 240—260°; spec. Gew. = 0,918 bei 19° (HENRY, *J.* 1847/48, 699).

Aethylisoamylsulfid $(C_5H_{11}.C_2H_5)S$. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,852 bei 0°. Giebt mit rauchender HNO_3 das Sulfoxyd $(C_5H_{11}.C_2H_5)SO$, ein dickes, nicht unzersetzt siedendes Oel; erstarrt im Kältegemisch. — Mit CH_3J auf 100° erhitzt, liefert das Aethylisoamylsulfid nur Trimethylsulfinjodür. $(C_2H_5.C_5H_{11})S + 3CH_3J = S(CH_3)_3J + C_2H_5J + C_5H_{11}J$ (SAYTZEW, *A.* 139, 361; 144, 145).

Aethylisoamylsulfon $(C_5H_{11}.C_2H_5)SO_2$. — *Bildung.* Aus dem Sulfoxyd $(C_5H_{11}.C_2H_5)SO$ und $KMnO_4$ (BECKMANN). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +13,5°; spec. Gew. = 1,0315 bei 18°. Siedep.: 270°. — $(C_5H_{10}Cl)_2S$, s. Amylen.

6. **Hexylsulfid** $(C_6H_{13})_2S$. Aus $C_6H_{13}.Cl$ (aus Petroleum) und K_2S. — Flüssig, Siedep.: 230° (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291).

7. **Octylsulfid** $(C_8H_{17})_2S$. — Aus Heracleum-Alkohol. — Siedet nicht unzersetzt über 310°. Spec. Gew. = 0,8419 bei 17° (MÖSLINGER, *A.* 185, 59).

8. **Cetylsulfid** $(C_{16}H_{33})_2S$. Blättchen, Schmelzp.: 57,5° (FRIDAU, *A.* 83, 16).

VII. Selenide und Telluride.

Die Selenverbindungen entsprechen den Mercaptanen und Sulfiden. Vom Tellur sind nur den Letzteren analoge Derivate bekannt. Beide Reihen von Körpern sind in Bildungsweise und Verhalten den Schwefelverbindungen analog. Während aber die Oxyde der Sulfide indifferent sind, zeigen die Oxyde der Selenide und Telluride einen ausgesprochen basischen Charakter. Die Selen- und Tellurderivate nähern sich dadurch den metallorganischen Verbindungen.

1. **Methylselenid** $(CH_3)_2Se$ (JACKSON, *A.* 179, 1). — *Darstellung.* Man destillirt eine Lösung von Na_2Se (durch Eintragen von P_2Se_5 in Natronlauge bereitet) mit $KCH_3.SO_4$. — Höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58,2°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Giebt mit $PtCl_4$ einen Niederschlag von $2(CH_3)_2Se.PtCl_4$, der aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirt. — Bildet mit conc. HNO_3: $(CH_3)_2SeO.HNO_3$ — Prismen, bei 90,5° schmelzend. — Die wässrige Lösung des Nitrats erzeugt mit HCl einen Niederschlag von $(CH_3)_2SeCl_2$ blättrige Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp.: 59,5°. — $(CH_3)_2SeBr_2$ gelbe Blätter, Schmelzp.: 82°; — $(CH_3)_2SeJ_2$.

Trimethylseleninjodid $(CH_3)_3SeJ$ entsteht aus Benzyldiselenid und CH_3J, in der Wärme (JACKSON). — $([CH_3]_3SeCl)_2.PtCl_4$. Rothe Oktaëder.

Methyldiselenid $(CH_3)_2Se_2$. — *Bildung.* Aus K_2Se_2 und KCH_3SO_4. Röthlichgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in verd. HNO_3; die Lösung mit HCl verdunstet, giebt Krystalle von $(CH_3SeO[OH]Cl)_2$(?) (WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 5; RATHKE, *A.* 152, 211).

Selenmercaptan $C_2H_5.SeH$ (WÖHLER, SIEMENS, *A.* 61, 360). — *Bildung.* Aus KHSe und $Ca(C_2H_5.SO_4)_2$. — Flüssig, nicht in reinem Zustande erhalten. Siedet weit unter 100°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Von widrigem Geruch. Verbindet sich lebhaft mit HgO.

2. Aethylselenid $(C_2H_5)_2Se$. — *Darstellung.* Wie $(CH_3)_2Se$ (RATHKE, *A.* 152, 210). Das rohe Selenäthyl wird mit Aetzkalilösung, $C_2H_5KSO_4$ und etwas Phosphor destillirt (PIEVERLING, *A.* 185, 331). — Siedep.: 108°; riecht nicht unangenehm. In Wasser unlöslich. Die Lösung des Selenäthyls in verd. HNO_3 giebt mit HCl einen Niederschlag von flüssigem $(C_2H_5)_2SeCl_2$. Das Chlorid bildet mit NH_3 ein krystallisirtes Oxychlorid $([C_2H_5]_2Se)_2OCl_2$. Selenäthyl verbindet sich mit C_2H_5J zu krystallisirtem $(C_2H_5)_3SeJ$. Die daraus mit Ag_2S bereitete Base reagirt stark alkalisch und bildet krystallisirbare Salze. — Ein in dünnen Blättern krystallisirendes Doppelsalz $2(C_2H_5)_3SeCl.ZnCl_2$ entsteht aus $Se(C_2H_5)_2Cl_2$ oder $SeCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$. — $([C_2H_5]_3SeCl)_2PtCl_4$. Monokline Krystalle (SCHIMPER, *J.* 1877, 315).

Aethyldiselenid $(C_2H_5)_2Se_2$. — *Bildung.* Aus $KC_2H_5SO_4$ und K_2Se_2. — Höchst widrig riechende röthlichgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 186°.

Die Lösung desselben in verdünnter HNO_3 giebt mit HCl monokline Krystalle $(C_2H_5)_2Se_2O_2(OH)_2Cl_2 = 2C_2H_5SeO(OH)Cl$; (RATHKE, *A.* 152, 219, giebt die unwahrscheinliche Formel $C_2H_5SeO_2H.HCl$). Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und werden durch SO_2 zu Aethyldiselenid reducirt. (Vergl. JOY, *A.* 86, 35).

3. Methyltellurid $(CH_3)_2Te$. — *Darstellung.* Aus K_2Te und $(C_2H_3SO_4)_2Ba$ (WÖHLER, DEAN, *A.* 93, 233).

Blassgelbes, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 82°. Wird durch Salpetersäure oxydirt zu $(CH_3)_2TeO.HNO_3$. Aus der salpetersauren Lösung fällt Salzsäure, krystallisirtes, bei 97,5° schmelzendes $(CH_3)_2TeCl_2$. — Salze: HEEREN, *J.* 1861, 566. — $(CH_3)_2TeO.(CH_3)_2TeBr_2$. — $2(CH_3)_2Te.H_2SO_4$. — $2(CH_3)_2TeH_2CO_3$. — $(CH_3)_2TeBr_2$, sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 89°.

4. Aethyltellurid $(C_2H_5)_2Te$. — *Bildung.* Aus K_2Te und $KC_2H_5SO_4$ (WÖHLER *A.* 84, 69; vergl. WÖHLER, *A.* 35, 111; MALLET, *A.* 79, 223). — Rothgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 98° (HEEREN, *J.* 1861, 565). In Wasser kaum löslich; oxydirt sich an der Luft. Salpetersäure bildet $(C_2H_5)_2TeO.HNO_3$, das in monoklinen Krystallen anschiefst. Conc. HCl fällt aus der Lösung des Nitrates das ölige Chlorid $(C_2H_5)_2TeCl_2$. Ammoniak erzeugt aus dem Chlorid das in sechsseitigen Prismen krystallisirende Oxychlorid $([C_2H_5]_2Te)_2Cl_2O$. Letzteres giebt, beim Behandeln mit Ag_2SO_4, ein krystallisirtes Sulfat $([C_2H_5]_2Te)_2.H_2SO_4$. — Das freie Oxyd entsteht aus dem Chlorid und Ag_2O. Es reagirt alkalisch, ist aber sehr unbeständig. Durch SO_2 wird es leicht zu $(C_2H_5)_2Te$ reducirt. Salze: HEEREN.

Triäthyltellurjodür $(C_2H_5)_3TeJ$. Telluräthyl verbindet sich bei 50° mit C_2H_5J. Das Jodür bildet monokline Tafeln und Säulen. Schmelzp.: 90—92°. Die mit Ag_2O daraus erhaltene Base ist alkalisch und wenig beständig (BECKER, *A.* 180, 263; CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 50).

5. Isoamyltellurid $(C_5H_{11})_2Te$. — Rothgelbe, übelriechende Flüssigkeit. Siedep.: 198° (Derivate: WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 1).

In den Alkoholen kann nicht blofs der Sauerstoff durch Schwefel, Selen und Tellur vertreten werden, es kann auch der Wasserstoff im Radikal substituirt werden, und zwar durch Cl, Br und J. Diese Substitutionsprodukte können aber nicht direkt dargestellt werden, weil Chlor und Brom auf die Alkohole zunächst oxydirend (Wasserstoff entziehend) einwirken. Man erhält sie aber leicht durch Vereinigen der Glykole mit Haloïdsäuren, und sind deshalb die gechlorten u. s. w. Alkohole bei den Glykolen abgehandelt. An jener Stelle sind auch die Amidoalkohole abgehandelt.

VIII. Metallorganische Verbindungen.

Die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradikalen zeichnen sich durch grofse Reaktionsfähigkeit aus. Sie sind meist flüchtig und gestatten daher häufig, durch Dampfdichte-Bestimmungen, das Atomgewicht (und die Werthigkeit) der Metalle zu ermitteln.

Die gewöhnlichste Darstellungsweise eines Metallradikals ist Einwirkung von Alkoholjodür auf die Natriumlegirung des Metalls. Manche Metalle (Zn, Mg, Sn ..) verbinden

sich direkt mit dem Alkoholjodür, und die entstandene Verbindung (z. B. ZnC_2H_5J) liefert beim Destilliren das Metallradikal. Oder man behandelt Metallchloride mit Zinkäthyl und seinen Homologen. Ein drittes Verfahren besteht im Verdrängen des Metalls aus seiner Alkylverbindung durch ein positiveres Metall (Darstellung von NaC_2H_5 aus $Zn[C_2H_5]_2$, von $Zn[C_2H_5]_2$ aus $Hg[C_2H_5]_2$) (CAHOURS, *A. ch.* [3] 58, 5).

Bis jetzt sind freie Metallradikale nur in der Reihe der primären, gesättigten Alkohole bekannt. Die zweisäurigen Alkoholen entsprechenden Metallradikale sind unbekannt. Folgende Metalle gehen keine Verbindungen mit Alkoholradikalen ein: Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Ag, Au, Os (BUCKTON, *A.* 109, 225; CARIUS, WANKLYN, *A.* 120, 69). Platin und Iridium gehen nur als Chlorüre (wie $PtCl_2$, $PtBr_2$) Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ein.

1. Natriumäthyl $C_2H_5.Na$. — *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Natrium (BUCKTON, *A.* 112, 222). — Nicht im freien Zustande bekannt. Natrium löst sich in der Kälte in Zinkäthyl, indem Zink gefällt wird. Die Lösung scheidet beim Abkühlen auf 0° rhombische Tafeln der Verbindung $NaC_2H_5.Zn(C_2H_5)_2$ aus, die bei 27° schmelzen und sich bei der Destillation zersetzen, unter Abscheidung von Na und Zn. Die Verbindung oxydirt sich äufserst leicht, wird durch Wasser sofort zersetzt und verbindet sich mit CO_2 zu propionsaurem Natrium (WANKLYN, *A.* 108, 67). Mit Quecksilber und Zink erhitzt, entsteht Natriumamalgam und Zinkäthyl: $2NaC_2H_5 + Hg + Zn = HgNa_2 + Zn(C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Hg und Fe, Cu oder Ag entstehen $Hg(C_2H_5)_2$ und Natriumamalgam — aber mit Hg und Mg Magnesiumäthyl (WANKLYN, Z. 1866, 253). Beim Erwärmen mit Kohlenoxyd erhält man Propion $CO(C_2H_5)_2$ (WANKLYN, *A.* 140, 211).

Ebenso kann Natriummethyl $NaCH_3$ (WANKLYN, *A.* 111, 234) und noch leichter Kaliumäthyl erhalten werden.

2. Berylliumäthyl $Be(C_2H_5)_2$. — *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Beryllium bei 130°. An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Siedep.: 185—188° (CAHOURS, *J.* 1873, 520).

Berylliumpropyl $Be(C_3H_7)_2$. — *Bildung* wie $Be(C_2H_5)_2$. — An der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Siedep.: 244—246° (CAHOURS).

3. Magnesiumäthyl $Mg(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Magnesium und Jodäthyl. — Flüchtig, selbstentzündlich (HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206; — CAHOURS, *A.* 114, 240).

4. Zinkmethyl $(CH_3)_2Zn$ (FRANKLAND, *A.* 85, 346; 111, 62). — *Bildung.* Aus CH_3J und Zn und Destillation der entstandenen Verbindung $2ZnCH_3J$ (= $Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2$). — Beim Erhitzen von Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$ mit Zink auf 120° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 118).

Darstellung. Im Digestor bringt man zu 1 kg CH_3J so viel granulirtes und stark angeätztes Zink, dass dasselbe 8 cm über das Niveau des Jodmethyls hervorragt. Der Digestor darf davon nur zur Hälfte gefüllt sein. Man erhitzt 24 Stunden lang auf 100°, kühlt dann stark, lässt durch Heben der Schraube die Gase austreten und erhitzt wieder 4—5 Tage lang im Dampfbade. Endlich wird das $Zn(CH_3)_2$ im Oelbade abdestillirt, nachdem vorher die Luft aus der Vorlage durch trocknes CO_2-Gas verdrängt ist (BUTLEROW, *A.* 144, 2). — 120 Thle. CH_3J, 90 Thle. Zinkfeile, 100 Thle. einprocentiges Natriumamalgam und einige Tropfen Essigäther werden im Glaskolben am aufrechten Kühler auf 45° und dann auf 90° erhitzt, bis der Kolbeninhalt (nach etwa 36 Stunden) erstarrt. Der Kühler ist mit einem 40 cm tief in Quecksilber eintauchenden Ableitungsrohre versehen. Man destillirt schliefslich aus dem Oelbade (LADENBURG, *A.* 173, 147). — Aus Jodmethyl und Zinkkupfer. Man mengt 9 Thle. grobe Zinkfeilspäne mit 1 Thl. Kupferpulver (erhalten durch Reduktion von CuO bei möglichst niederer Temperatur) und erhitzt das Gemenge in einem durch ein Capillarrohr verschlossenen Kolben über freiem Feuer unter beständigem Drehen einige Minuten lang, bis dasselbe dunkelgrau und glanzlos geworden ist. Es wird dann mit Jodmethyl übergossen (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 35, 569).

Bei 46° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,386 bei 10,5°. Entzündet sich an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser sofort in Methan und Zinkoxydhydrat. Bei allmählichem Zutritt von Luft zu Zinkmethyl entsteht eine camphorig-riechende, krystallinische Masse $Zn(CH_3).OCH_3$ und daneben wenig Zinkmethylat $Zn(OCH_3)_2$. Der erste Körper entsteht auch aus Zinkmethyl und wenig Holzgeist: $Zn(CH_3)_2 + CH_3.OH = ZnCH_3.OCH_3 + CH_4$. Er zerfällt mit Wasser in Methan, Holzgeist und $Zn(OH)_2$. Bei überschüssigem Holzgeist erhält man: $Zn(CH_3)_2 + 2CH_3.OH = Zn(OCH_3)_2 + 2CH_4$ (BUTLEROW, *J.* 1864, 467).

$ZnCH_3.OC_2H_5$ erhielt LADENBURG (*A.* 173, 148) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Kieselsäureäther in schönen Krystallen.

Zinkäthyl (FRANKLAND, *A.* 95, 28). *Bildung.* Wie $Zn(CH_3)_2$. — *Darstellung.* Man digerirt am Rückflusskühler im Wasserbade Zink, dem etwas Zinknatrium zugesetzt ist, mit Jodäthyl und destillirt dann aus dem Oelbade. Man verbindet den Kühler mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre (BEILSTEIN, ALEXEJEW, *Bl.* 2, 51.; vgl. BEILSTEIN, RIETH, *A.* 123, 245; 126, 248). — Man digerirt gesiebte Zinkfeile mit Jodäthyl oder Bromäthyl (WICHELHAUS, *A.* 152, 321). — Man digerirt Zink mit Jodäthyl unter Zusatz von wenig (2 g) Zinkäthyl (RATHKE, *A.* 152, 220). — Mit Jodäthyl und Zinkkupfer, wie bei Zinkmethyl (GLADSTONE, TRIBE).

Farblose Flüssigkeit; Siedep.: 118°; spec. Gew. = 1,182 bei 18°. Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weifser Flamme. Eine ätherische Lösung von Zinkäthyl bildet beim Stehen an der Luft $Zn(C_2H_5)_2O$ und dann Zinkäthylat $Zn(OC_2H_5)_2$. Ebenso entsteht durch Schwefel Zinkmercaptid $(C_2H_5S)_2Zn$. Wasser zersetzt das Zinkäthyl äufserst heftig in Zinkoxydhydrat und Aethan. Alkohol wirkt nach der Gleichung ein: $Zn(C_2H_5)_2 + 2C_2H_6O = Zn(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_6$. Im Chlorgase entzündet sich das Zinkäthyl. Brom und Jod wirken heftig ein. Wird hierbei abgekühlt, so entstehen Jodzink und Jodäthyl. Trocknes Ammoniakgas in ätherisches Zinkäthyl geleitet, fällt amorphes, in Aether unlösliches Zinkamid $Zn(C_2H_5)_2 + 2NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2C_2H_6$. Ebenso entsteht mit Athylamin $C_2H_5.NH_2$: $Zn(N.C_2H_5H)_2$ und mit Diäthylamin: $Zn[N.(C_2H_5)_2]_2$ (FRANKLAND, *J.* 1857, 418). In gleicher Weise wirken Säureamide ein; Oxamid giebt $C_2O_2.N_2ZnH_2$, Acetamid: $(C_2H_3O.NH)_2Zn$.

Schwefelsäure- oder Schwefligsäureanhydrid bilden mit Zinkäthyl äthylsulfinsaures Zink. Chloroform bildet mit Zinkäthyl Amylen, Bromoform giebt Propylen. Salze wirken sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Chlorsilber reagirt nach der Gleichung: $Zn(C_2H_5)_2 + 2AgCl = Ag_2 + (C_2H_5)_2 + ZnCl_2$. Ebenso Kupferchlorid und Eisenjodür.

Amylnitrit wirkt auf eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Zinkäthyl ein nach der Gleichung: $Zn(C_2H_5)_2 + 2C_5H_{11}NO_2 = ZnC_2H_5.OC_5H_{11} + C_2H_5OC_5H_{11} + 2NO$. In concentrirter Lösung entsteht Triäthylamin. Beim Erwärmen von Zinkäthyl mit salpetersaurem Aethyl tritt eine äufserst heftige Explosion ein (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 536).

Stickoxyd wird von einer ätherischen Zinkäthyllösung absorbirt unter Bildung von $Zn(C_2H_5)_2(NO)_2 = (C_2H_5.N_2O_2)_2Zn + Zn(C_2H_5)_2$. Die Verbindung bildet rhombische Krystalle, welche unter 100° schmelzen und durch Wasser zersetzt werden in Aethan und basisch-dinitroäthylsaures Zink $C_2H_5.N_2O_2.Zn(OH)$. Aus der wässrigen Lösung des Letzteren fällt Kohlensäure Zinkcarbonat, und gelöst bleibt neutrales dinitroäthylsaures Zink: $2C_2H_5.N_2O_2.Zn(OH) + CO_2 = (C_2H_5N_2O_2)_2Zn + ZnCO_3 + H_2O$ (FRANKLAND, *A.* 99, 342). Das neutrale Zinksalz krystallirt mit 1 Mol. Wasser in grofsen rhombischen Prismen. Aus dem Zinksalze lassen sich andere krystallisirbare Salze darstellen, die freie Säure $C_2H_5.N\overset{O}{\frown}N(OH)$ (O-Brücke zwischen den beiden N) kann aber nur in verdünnter wässriger Lösung erhalten werden. — Das Zinksalz giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam Ammoniak und Aethylamin (ZUCKSCHWERDT, *A.* 174, 302).

Zinkmethyl verbindet sich gleichfalls mit Stickoxyd.

Zinkpropyl $Zn(C_3H_7)_2$ mit **Normalpropyl.** Sdp.: 146° (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 1136); Sdp.: 158—160° (CAHOURS, *J.* 1873, 518).

Zinkisobutyl $Zn(C_4H_9)_2$. Siedep.: 185—188° (CAHOURS, *Bl.* 21, 357).

Zinkisoamyl $Zn(C_5H_{11})_2$. Siedep.: 220°; spec. Gew. = 1,022 bei 0° (FRANKLAND, *A.* 85, 360; FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 122).

5. **Cadmiumäthyl** $Cd(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Cadmiumblech und Jodäthyl. — Entzündet sich an der Luft (WANKLYN, *J.* 1856, 553).

6. **Quecksilbermethyl** $Hg(CH_3)_2$. — Jodmethyl verbindet sich mit Quecksilber im Sonnenlicht zu Quecksilbermethyljodid $Hg.CH_3.J$, das in Blättchen krystallisirt, bei 143° schmilzt und sublimirt (FRANKLAND, *A.* 85, 361). Beim Behandeln mit Silbernitrat erhält man daraus das salpetersaure Salz $Hg.CH_3NO_3$ in Blättchen, die bei 100° schmelzen (STRECKER, *A.* 92, 79). Durch Destillation des Jodürs mit festem Cyankalium entsteht Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$ eine in Wasser fast unlösliche, bei 93—96° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 3,069. Es lässt sich leichter darstellen durch Uebergiefsen von Natriumamalgam mit 10 Thln. CH_3J und 1 Thl. Essigäther (FRANKLAND, DUPPA, 130, 105). — Jod wirkt auf Quecksilbermethyl lebhaft ein unter Bildung von $HgCH_3J$. Concentrirte Salzsäure bildet Methan und $HgCH_3Cl$ (BUCKTON,

A. 108, 103), dessen spec. Gew. = 4,063 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). — Concentrirte Essigsäure wirkt bei 130° ein unter Bildung des Acetats: $Hg(CH_3)_2 + C_2H_4O_2 = HgCH_3.C_2H_3O_2 + CH_4$. Letzteres krystallisirt aus Eisessig in dünnen rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 142—143° (OTTO, *Z.* 1870, 25).

Quecksilberäthyl $Hg(C_2H_5)_2$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und $HgCl_2$ oder Hg_2Cl_2 (BUCKTON, *A.* 109, 218). — *Darstellung.* Man übergieſst $^1/_2$ procentiges Natriumamalgam mit Jodäthyl (oder Bromäthyl) (CHAPMAN, *Z.* 1866, 376), dem $^1/_{10}$ seines Gewichtes Essigäther zugesetzt ist (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 109).

In Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.: 159°; spec. Gew. = 2,444. Sehr giftig. Dufch Erhitzen mit Metallen (Zn, Cd, Bi) wird Quecksilber gefällt und ein Metallradikal gebildet. Mit Fe, Cu, Ag, Au konnten keine solche Derivate erhalten werden (*A.* 130, 125). Im Chlorgase entzündet sich Quecksilberäthyl. Mit Jod erhält man: $Hg(C_2H_5)_2 + J_2 = HgC_2H_5J + C_2H_5J$ (BUCKTON, *A.* 112, 220). Aehnlich wirken concentrirte Salzsäure und Sublimat: $Hg(C_2H_5)_2 + HgCl_2 = 2\,HgC_2H_5Cl$.

Quecksilberäthyljodür HgC_2H_5J, entsteht aus Quecksilber und Jodäthyl im zerstreuten Tageslichte, aber nicht an der Sonne, weil es durch direktes Sonnenlicht unter Bildung von HgJ_2 zersetzt wird (STRECKER, *A.* 92, 75). — Blättchen; sublimirt bei 100°.

Durch Silberoxyd kann aus dem Jodür die freie Base $Hg.C_2H_5.OH$ dargestellt werden. Sie ist eine in Wasser leicht lösliche, caustische Flüssigkeit, die Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, Thonerde und andere Metalloxyde fällt und sich direkt mit Säuren verbindet.

Salze: STRECKER, *A.* 92, 97; DÜNHAUPT, *A.* 92, 379. — HgC_2H_5Cl erhält man aus Quecksilberäthyl und Sublimat (FRANKLAND, *A.* 111, 60). Silberglänzende Blättchen, sublimiren bei 40°. Spec. Gew. = 3,482 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). — $Hg(C_2H_5)Br$. — $Hg(C_2H_5)CN$. — $(C_2H_5Hg)_2S$. — $(HgC_2H_5).NO_3$ Prismen (ST.); talgartige Masse (D.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $(HgC_2H_5)_2SO_4$. Blättchen. — Acetat $Hg(C_2H_5).C_2H_3O_2$. Schmelzp.: 178° (OTTO).

Ein gemischtes Quecksilberradikal $HgCH_3.C_2H_5$ existirt nicht. Quecksilbermethyljodid und Zinkäthyl wirken nach der Gleichung: $2\,HgCH_3J + 2\,Zn(C_2H_5)_2 = Zn(CH_3)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2$. Ebenso erhält man aus Quecksilberäthylchlorür und Zinkmethyl: $2\,HgC_2H_5Cl + Zn(CH_3)_2 = Hg(CH_3)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$ (FRANKLAND, *A.* 111, 57). Quecksilberäthyljodür und Zinkäthyl bilden ZnJ_2 und $Hg(C_2H_5)_2$ (BUCKTON, *A.* 109, 222).

Quecksilberpropyl $Hg(C_3H_7)_2$. — Siedep.: 189—191°. Spec. Gew. = 2,124 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1873, 517).

Quecksilberisobutyl $Hg(C_4H_9)_2$. — Siedep.: 205—207°. Spec. Gew. = 1,835 bei 15° (CAHOURS).

Quecksilberisoamyl $Hg(C_5H_{11})_2$. — Siedet nicht unzersetzt, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Spec. Gew. = 1,6663 bei 0°. — $HgC_5H_{11}Cl$, Nadeln. Schmelzp.: 86°. — $HgC_5H_{11}J$, Schuppen. Schmelzp.: 122° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 110).

Quecksilberoctyl $Hg(C_8H_{17})_2$. — *Bildung.* Aus Octyljodür, Natriumamalgam und Essigäther (EICHLER, *B.* 12, 1880). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 17°. Nicht flüchtig. Zerfällt bei 200° in Quecksilber und Dioctyl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Quecksilberoctyloxydhydrat $C_8H_{17}Hg(OH)$. — *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Ag_2O (EICHLER). — Gelbe Blättchen. Schmelzp. 75°. Wenig löslich in heiſsem Wasser, ungemein leicht in kaltem Alkohol. Reagirt stark alkalisch, treibt NH_3 aus, fällt Metalloxyde. — $Hg.C_8H_{17}J$, Krystalle; leicht löslich in heiſsem Alkohol.

7. **Aluminiummethyl** $Al(CH_3)_3$. — *Bildung.* Aus Quecksilbermethyl und Aluminium bei 100°. — Bei 130° siedende Flüssigkeit, die bei 0° krystallinisch erstarrt. Sie entzündet sich an der Luft. Dampfdichte bei 240° = 2,80 (Theorie = 2,5) (BUCKTON, ODLING, *A. Spl.* 4, 112).

Aluminiumäthyl $Al(C_2H_5)_3$. — *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Aluminium (BUCKTON, ODLING). — Bei 194° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Wird von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. — Aluminium verbindet sich bei 130° mit Jodäthyl zu $Al(C_2H_5)_3J_3$ — eine bei 340—350° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die von Wasser heftig zersetzt wird. Mit Zinkäthyl liefert sie $Al(C_2H_5)_3$ (CAHOURS, *A.* 114, 242; vergl. HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206).

Aluminiumpropyl $Al(C_3H_7)_3$. — An der Luft entzündliche, bei 248—252° siedende Flüssigkeit (CAHOURS).

Aluminiumisobutyl $Al(C_4H_9)_3$. — An der Luft rauchende Flüssigkeit (CAHOURS, *J.* 1873, 522).

8. Thalliumäthyl (HARTWIG, *A.* 176, 256; vergl. HANSEN, *B.* 3, 9). — $Tl(C_2H_5)_2Cl$ entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Thalliumchlorid $TlCl_3$. Es krystallisirt aus Alkohol in Schuppen, die sich bei 190° unter Verpuffung und Bildung von TlCl zersetzen. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2,76 Thle. und bei 92° 3,37 Thle. des Chlorids; 100 Thle. Alkohol lösen bei 78° 0,33 Thle. Es verbindet sich nicht mit Platinchlorid. Aus dem Chlorid lassen sich durch Umsetzung mit Silbersalzen andere Salze darstellen.

$Tl(C_2H_5)_2J$ Blättchen; verpufft bei 195°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,1 Thl. und bei 96° 0,34 Thl.; 100 Thle. kalter Alkohol lösen 0,07 Thl. und bei Siedehitze 0,08 Thl. $Tl(C_2H_5)_2NO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 70° 5,67 Thle. Salz. — Das Sulfat bildet Nadeln, die bei 205° verpuffen. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 65,4 Thle., und bei 90° 87,3 Thle. Salz. — Das Phosphat $[Tl(C_2H_5)_2]_3PO_4$ krystallisirt in Nadeln, welche in warmem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. Es verpufft bei 189°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 23,7 Thle., aber bei 75° nur 20,7 Thle. — Das Acetat schmilzt bei 212°; bei vorsichtigem Erhitzen destillirt es gröfstentheils unzersetzt bei 245°.

Die freie Base $Tl(C_2H_5)_2OH$ erhält man aus dem Sulfat und Baryt, aber nicht aus dem Chlorid oder Jodid und Silberoxyd. Sie bildet feine Nadeln, die in kaltem Wasser löslicher sind, als in heifsem (100 Thle. kaltes Wasser lösen 15,1 Thle. und bei 88° nur 8,0 Thle. Die Base reagirt stark alkalisch, absorbirt aber keine Kohlensäure.

Ein Thalliumäthyl konnte nicht erhalten werden: beim Erhitzen von Thalliumäthylchlorür mit Zinkäthyl wird freies Thallium abgeschieden.

9. Zinn verbindet sich direkt mit Alkoholjodüren; mit C_2H_5J zu $Sn(C_2H_5J)_2$. — Beim Behandeln von SnNa-Legirungen mit Jodüren entstehen Zinnalkyljodüre $[Sn(C_2H_5)_3J]$ und bei natriumreichen Legirungen freie Zinnalkyle $[Sn(C_2H_5)_2; Sn(C_2H_5)_3 \ldots]$.

Zinntetramethyl $Sn(CH_3)_4$. — *Darstellung.* Zinnnatrium (mit 14% Na) wird mit $^3/_4$ seines Gewichtes Jodmethyl erst im Wasserbade und dann auf 120° erhitzt. Beim Destilliren erhält man ein leicht zu trennendes Gemenge von $Sn(CH_3)_4$ (Siedep.: 78°) und $Sn(CH_3)_3J$ (Siedep.: 170°) (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 75; CAHOURS). — Aetherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 78°; spec. Gew. = 1,3138 bei 0° (L.). Reducirt aus alkoholischer Silbernitratlösung Silber.

Zinntrimethyljodür $Sn(CH_3)_3J$. Bei 170° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,1432 bei 0° (LADENBURG). Es wird in gröfserer Menge gewonnen bei der Einwirkung von Jod auf Zinntetramethyl. Liefert beim Behandeln mit Natrium $Sn(CH_3)_4$, aber kein $Sn_2(CH_3)_6$ (L.). — Salze: CAHOURS, *A.* 114, 377. — $Sn(CH_3)_3J.2NH_3$ (CAHOURS, *A.* 122, 56). — $[Sn(CH_3)_3]_2SO_4$. — Formiat $Sn(CH_3)_3CHO_2$. Leicht schmelzbare Prismen. Sublimirbar. — Acetat $Sn(CH_3)_3.C_2H_3O_2$. — Zinntrimethyläthylat $Sn(CH_3)_3.OC_2H_5$ (LADENBURG, *B.* 3, 358).

Die freie Base $Sn(CH_3)_3.OH$ bildet unzersetzt flüchtige Prismen, die sich leicht in Alkohol und wenig in Wasser lösen.

Zinndimethyljodür $Sn(CH_3)_2J_2$ entsteht beim Erhitzen von Zinnblech mit Jodmethyl auf 150° (CAHOURS). — Aus Aetheralkohol krystallisirt die Verbindung in gelben, monoklinen Krystallen, die bei 30° schmelzen und bei 228° sieden. Spec. Gew. = 2,872 bei 22°. Aus der wässrigen Lösung fällt Ammoniak pulvriges, amorphes, in Wasser unlösliches Oxyd $Sn(CH_3)_2O$. Dasselbe löst sich leicht in Säuren und bildet krystallisirende Salze. — $Sn(CH_3)_2Cl_2$ Prismen. Schmelzp.: 90°, Siedep.: 188—190°. — $Sn(CH_3)_2Br_2$, Siedep.: 208—210°. — $Sn(CH_3)_2.SO_4$ (CAHOURS, *A.* 114, 367).

Zinntetraäthyl $Sn(C_2H_5)_4$. — *Bildung.* Bei der Destillation von Zinndiäthyl; — aus Zinndiäthyljodür und Zinkäthyl (BUCKTON, *A.* 109, 225; 112, 223; FRANKLAND, *A.* 111, 46). — Aus Zinnchlorür und Zinkäthyl. $2SnCl_2 + 4Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + Sn + 4Zn(C_2H_5)Cl$. — *Darstellung* von Zinntetraäthyl: FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* 35, 130.

In Wasser unlösliche, brennbare Flüssigkeit, die bei 181° unzersetzt siedet. Spec. Gew. = 1,187 bei 23° (F.). Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entweicht Aethan: $Sn(C_2H_5)_4 + HCl = C_2H_6 + Sn(C_2H_5)_3Cl$. Aehnlich wirken Zinnchlorid und Jod: $3Sn(C_2H_5)_4 + SnCl_4 = 4Sn(C_2H_5)_3Cl$; — $Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = C_2H_5J + Sn(C_2H_5)_3J$. Wird von Na, Mg und Al nicht angegriffen. Absorbirt langsam SO_2; bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheiden sich Zinntriäthylsalze aus: $[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$ und $C_2H_5.SO_2.Sn(C_2H_5)_3$ (F., L.).

Zinntriäthyljodür $Sn(C_2H_5)_3J$ ist das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium (mit 14% Na), (LADENBURG; vgl. LÖWIG, *A.* 84, 308; CAHOURS, *A.* 114, 244 u. 361). — Es ist eine bei 231° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,833 bei 22°. Verbindet sich direkt mit Ammoniakgas zu $Sn(C_2H_5)_3J.2NH_3$, ebenso mit Amylamin und Anilin (CAHOURS, *A.* 122, 54).

Beim Destilliren mit Kalilösung liefert das Jodür das freie Oxydhydrat $Sn(C_2H_5)_3(OH)$, das aus Aether in Prismen krystallisirt, bei 43° (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 74); bei 66° (LADENBURG, *B.* 4, 19) schmilzt und bei 271° siedet. Die wässrige Lösung des Oxyds reagirt stark alkalisch, zieht Kohlensäure an, treibt das Ammoniak aus und neutralisirt die stärksten Säuren. Erhält man das Oxyd einige Zeit bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, so geht es in öliges, wasserfreies Oxyd $[Sn(C_2H_5)_3]_2O$ über. Dieses verbindet sich wieder mit Wasser zu Oxydhydrat.

Salze: LÖWIG, *A.* 84, 327; CAHOURS, *A.* 114, 362; 122, 50; KULMIZ, *J.* 1860, 375. $Sn(C_2H_5)_3Cl$ flüssig. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 208—210°; spec. Gew. = 1,428 bei 8° (C.); — $[Sn(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$; — $[Sn(C_2H_5)_3Cl].PtCl_4$ (K.) — $Sn(C_2H_5)_3Br$. Heftig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,630 (L.). Siedep.: 222—224° (C.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Sn(C_2H_5)_3.CN$ (C.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2S$ (K.). — $Sn(C_2H_5)_3.NO_3$ (L.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2.SO_4$ Prismen. — $Sn(C_2H_5)_3.H_2PO_4$ (K.). — Formiat $Sn(C_2H_5)_3.CHO_2$ (K.). — Acetat $Sn(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$ (K.). — Oxalat $[Sn(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$. — Tartrat $[Sn(C_2H_5)_3]_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. — Ditartrat $Sn(C_2H_5)_3.C_4H_5O_6 + H_2O$ (K.). — Benzoat $Sn(C_2H_5)_3.C_7H_5O_2$ (K.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2.CO_3$ (K.). — Cyanat $Sn(C_2H_5)_3.CNO$ Nadeln; verbindet sich mit NH_3 (K.).

Zinntriäthyläthylat $Sn(C_2H_5)_3(OC_2H_5)$ erhält man aus dem Jodür und trocknem Natriumalkoholat. — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 190—192°; spec. Gew. = 1,2634 bei 0°. Wird durch Wasser sofort zersetzt in Alkohol und **Zinntriäthyloxydhydrat**, das auf diese Weise leicht dargestellt werden kann (LADENBURG).

Das freie **Zinntriäthyl** $[Sn(C_2H_5)_3]_2$ erhält man bei der Destillation des Jodürs mit Natrium. — Penetrant riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 265—270°, spec. Gew. = 1,4115 bei 0°. Die beobachtete Dampfdichte (= 14,7) entspricht der Formel: $Sn_2C_{12}H_{30}$. Zinntriäthyl oxydirt sich an der Luft. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br, J; (mit Jod zu $Sn(C_2H_5)_3J$). Aus Silberlösung scheidet es Silber ab, aus Sublimatlösung Quecksilber. Concentrirte Salzsäure wirkt nach der Gleichung: $Sn_2(C_2H_5)_6 + 4\,HCl = 2\,Sn(C_2H_5)_2Cl_2 + 2\,C_2H_6 + H_2$. Zinnchlorid wirkt heftig ein: $2\,Sn_2(C_2H_5)_6 + SnCl_4 = 4\,Sn(C_2H_5)_3Cl + Sn$ (LADENBURG, *B.* 3, 647).

Zinn verbindet sich mit Jodäthyl im Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf 150° zu **Zinndiäthyljodür** $Sn(C_2H_5)_2J_2$ (FRANKLAND, *A.* 85, 329). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 44,5° schmelzen und bei 245° sieden. Es löst sich wenig in Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt Ammoniak Zinndiäthyloxyd $Sn(C_2H_5)_2O$, ein amorphes, in Wasser und Ammoniak unlösliches Pulver, das sich leicht in Säuren löst und krystallisirte Salze bildet.

Salze: LÖWIG, *A.* 84, 312; CAHOURS, *A.* 114, 354; 122, 48. — $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ entsteht auch aus $Sn(C_2H_5)_4$ und $SnCl_4$ oder bei der Einwirkung von conc. HCl auf Zinntriäthyl — Nadeln; Schmelzp.: 85°; Siedep.: 220°. Das Oxyd löst sich in einer Lösung des Chlorides zu Oxychlorid $Sn(C_2H_5)_2(OH)Cl$, das in Blättchen krystallisirt (STRECKER, *A.* 123, 365). — $Sn(C_2H_5)_2Br_2$ Nadeln, Siedep.: 222—223°. — Beim Erhitzen des Zinndiäthyljodürs mit Cyansilber wird nur die Hälfte des Jods gegen Cyan ausgetauscht. Man erhält $Sn(C_2H_5)_2JCy$ als ein Krystallpulver. — $Sn(C_2H_5)_2(CNS)_2$. — $Sn(C_2H_5)_2(NO_3)_2$ Prismen. — $Sn(C_2H_5)_2.SO_4$ Blättchen. — Formiat $Sn(C_2H_5)_2.(CHO_2)_2$. — Acetat $Sn(C_2H_5)_2.(C_2H_3O_2)_2$. — Oxalat $Sn(C_2H_5)_2.C_2O_4$ amorphes Pulver.

Das freie **Zinndiäthyl** kann aus den Lösungen des Zinndiäthyloxyds durch Zink gefällt werden. Man erhält es auch aus Jodäthyl und natriumreichen Zinnlegirungen (1 Thl. Na und 4 Thl. Sn), neben Zinntriäthyl. Es wird von Letzterem durch Alkohol getrennt, in welchem Zinntriäthyl schwerer löslich ist. — Zinndiäthyl ist ein in Wasser unlösliches Oel, das beim Destilliren in Zinn und Zinnteträthyl zerfällt. Spec. Gew. = 1,654 (LÖWIG). Es oxydirt sich rasch an der Luft und verbindet sich direkt mit Cl, Br, J zu $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ etc.

Zinnmonoäthylverbindungen konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Ueberschüssiges Jod wirkt auf Zinndiäthyljodür sofort ein nach der Gleichung: $Sn(C_2H_5)_2J_2 + J_4 = SnJ_4 + 2\,C_2H_5J$.

Complicirte Zinnäthyle: LÖWIG, *J.* 1852, 577; — STRECKER (*A.* 123, 365) beschreibt: $Sn(C_2H_5)_2J_2.3\,Sn(C_2H_5)_2O$; $Sn_3(C_2H_5)_6O.SO_4$; — HODGKINSON, MATTHEWS, *B.* 9, 1686: $SnC_6H_{15}O_2$.

Gemischte Zinnalkyle. Zinnmethyltriäthyl $Sn(C_2H_5)_3CH_3$. — *Bildung.* Aus Zinntriäthyljodür und Zinkmethyl. — Siedep.: 162—163°. Jod spaltet es in CH_3J und $Sn(C_2H_5)_3J$ (CAHOURS, *A.* 122, 60).

Zinndimethyldiäthyl $Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ (FRANKLAND, *A.* 111, 50; MORGUNOW, *A.* 144, 157). — *Bildung.* Aus Zinndiäthyljodür und Zinkmethyl oder Zinndimethyljodür und Zinkäthyl. — Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 1,2603 bei 0°; = 1,232 bei 19°. Jod bildet damit CH_3J und $Sn(C_2H_5)_2J_2$.

Zinntrimethyläthyl $Sn(C_2H_5)(CH_3)_3$. — *Bildung.* Aus Zinntrimethyljodür und Zinkäthyl. — Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 1,243. Jod wirkt nach der Gleichung: $Sn(C_2H_5)(CH_3)_3 + J_2 = Sn(CH_3)_3J + C_2H_5J$ (CAHOURS, *A.* 122, 59).

Zinntetrapropyl $Sn(C_3H_7)_4$. Siedep.: 222—225°; spec. Gew. = 1,179 bei 14°.
$Sn(C_3H_7)_3J$. Siedep.: 269—270°; spec. Gew. = 1,692 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1873, 519).

Zinntriisobutyljodür $Sn(C_4H_9)_3J$. — Siedep.: 292—296°; spec. Gew. = 1,540 bei 15° (CAHOURS, *J.* 1873, 520).

Zinnisoamyle: GRIMM, *A.* 92, 383). — $Sn(C_5H_{11})_4$, flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $[Sn(C_5H_{11})_3]_2O$, dicköliг. — $Sn(C_5H_{11})_3.Cl$, Oel, unlöslich in Wasser. — $[Sn(C_5H_{11})_3]_2SO_4$, amorph. — $Sn(C_5H_{11})_2O$, amorphes Pulver. — $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$, Oel, erstarrt bei 4—5° krystallinisch. — $Sn(C_2H_5)_2SO_4$, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

10. Bleialkyle erhält man aus Alkyljodüren und Bleinatrium oder aus Chlorblei und Zinkalkylen (BUCKTON, *A.* 109, 222; CAHOURS, *A.* 122, 65).

Bleitetramethyl $Pb(CH_3)_4$. — *Darstellung.* Aus $PbCl_2$ und Zinkmethyl: $2PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 = Pb(CH_3)_4 + 2ZnCl_2 + Pb$. — Bei 110° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,034 bei 0°; Dampfdichte = 9,59 (ber. = 9,25) (BUTLEROW, *J.* 1863, 476).

Bleitrimethylchlorid. *Darstellung.* Aus $Pb(CH_3)_4$ und HCl (CAHOURS). — Dünne Prismen. Sublimirbar. Ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $Pb(CH_3)_3Br$. — $Pb(CH_3)_3J$, stechend riechende Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Bleitetäthyl $Pb(C_2H_5)_4$. — *Darstellung.* Man trägt $PbCl_2$ in Zinkäthyl ein, zerlegt das Produkt vorsichtig mit Wasser und destillirt im Dampfstrome (FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* 35, 245). — Siedep.: 152° (bei 7,5 Zoll; BUCKTON, *A.* 112, 226); unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht ganz unzersetzt bei 200°. Spec. Gew. = 1,62 (B.). In Wasser unlöslich. Brennt mit orangefarbener, blassgrün gesäumter Flamme. Jod wirkt nach der Gleichung: $Pb(C_2H_5)_4 + J_2 = Pb(C_2H_5)_3J + C_2H_5J$; conc. Salzsäure: $Pb(C_2H_5)_4 + HCl = Pb(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6$. — Absorbirt rasch SO_2 und bildet damit Diäthylsulfon und äthylsulfinsaures Blei: $Pb(C_2H_5)_4 + 3SO_2 = (C_2H_5)_2SO_2 + Pb(C_2H_5SO_2)_2$ (FRANKLAND, LAWRANCE).

Bleitriäthyljodür $Pb(C_2H_5)_3J$ konnte nur in ätherischer Lösung erhalten werden. Beim Verdunsten der Lösung tritt Zersetzung und Abscheidung von Jodblei ein. Silberoxyd erzeugt daraus das freie Bleitriäthyloxyd, das auch durch Destillation von $Pb(C_2H_5)_3Cl$ mit festem Kali dargestellt werden kann.

Das Oxyd krystallisirt in Nadeln, löst sich wenig in Wasser, reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Seine Dämpfe reizen heftig zum Niessen. Es verseift Fette, zieht Kohlensäure an und bildet mit Salzsäure Nebel. Seine Salze krystallisiren (LÖWIG, *A.* 88, 318; KLIPPEL, *J.* 1860, 380).

Das freie **Bleitriäthyl** $Pb_2(C_2H_5)_6$ erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Bleinatrium (1 Thl. Na, 3 Thle. Pb). Es ist eine nicht unzersetzt siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,471 bei 10°. Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Blei. Absorbirt an der Luft Sauerstoff und Kohlensäure, dabei in $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$ übergehend. Bleitriäthyl scheidet aus Silberlösung Silber aus. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br, J zu $Pb(C_2H_5)_3Cl$ etc.

$Pb(C_2H_5)_3Cl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether (L.); — $Pb(C_2H_5)_3Cl.HgCl_2$. Schuppen. — $[Pb(C_2H_5)_3Cl.]_2.PtCl_4$. Kupferrothe Krystalle (K.). — $Pb(C_2H_5)_3Br$. Lange Nadeln (L.) — $Pb(C_2H_5)_3.CN$. Prismen (aus Aether); zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Blei. — $Pb(C_2H_5)_3CNS$ (K.). — $Pb(C_2H_5)_3.NO_3$ (L.) — $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$. Oktaëdrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol (L.). — $Pb(C_2H_5)_3H_2PO_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.) — $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$. Kleine Krystalle, fast unlöslich in Wasser (L.). — Formiat $Pb(C_2H_5)_3.CHO_2$; — Acetat $Pb(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$; — Butyrat; — Benzoat; — Oxalat $[Pb(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$; — Ditartrat $Pb(C_2H_5)_3.C_4H_5O_6$ (bei 100°), blättrigschuppige Krystalle (K.).

Bleitriisoamyl $Pb_2(C_5H_{11})_6$. Oelige Flüssigkeit ((KLIPPEL, *J.* 1860, 383). — Das freie Oxyd ist eine zähe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Pb(C_5H_{11})_3Cl$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb(C_5H_{11})_3J$. Nadeln; schmilzt unzersetzt bei 100°. — $Pb(C_5H_{11})_3J + HgJ_2$. Goldgelbe Blättchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

11. Arsen verbindet sich direkt mit Alkyljodüren; Arsenalkyle bilden sich auch aus Alkyljodüren und Arsennatrium. Arsendimethylverbindungen entstehen außerdem bei der Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumacetat (CADET'sche Flüssigkeit).

Tetramethylarsoniumjodür (Arsenmethyliumjodür) $As(CH_3)_4J$ entsteht, neben wenig $As(CH_3)_2$ und $As(CH_3)_3$, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 361). Beim Erhitzen von Arsen mit Jodmethyl auf 160—200° erhält man orangerothe Krystalle der Verbindung $As(CH_3)_4J + AsJ_3$ (CAHOURS, *A.* 122, 192). Beim Kochen mit Kali zerfallen diese Krystalle in $As(CH_3)_4J$, Jodkalium und Kaliumarsenit.

Tetramethylarsoniumjodür krystallisirt in Tafeln. Es verbindet sich mit Jod zu $As(CH_3)_4J_3$. Braune Nadeln (CAHOURS, *A.* 116, 364). — Doppelsalze des Jodürs mit Jodzink oder Jodcadmium erhält man beim Erhitzen von Arsenzink oder Arsencadmium mit Jodmethyl auf 180°: $2As(CH_3)_4J.ZnJ_2$; $2As(CH_3)_4J.CdJ_2$ (CAHOURS). — Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodür bildet sich Trimethylarsen und daneben schwerer flüchtiges, flüssiges **Pentamethylarsen** $As(CH_3)_5$ (CAHOURS, *A.* 122, 337). Letzteres wird durch Jod zersetzt nach der Gleichung: $As(CH_3)_5 + J_2 = As(CH_3)_4J + CH_3J$ und durch Salzsäure: $As(CH_3)_5 + HCl = As(CH_3)_4Cl + CH_4$.

Tetramethylarsoniumjodür wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen. Durch Silberoxyd wird ihm aber das Jod entzogen, und man erhält freies Tetramethylarsoniumhydrat $As(CH_3)_4(OH)$, das in sehr zerfließlichen Tafeln krystallisirt, stark alkalisch reagirt und sich leicht mit Säuren verbindet.

$As(CH_3)_4Br$. Sehr zerfließlich (CAHOURS).

Trimethylarsen $As(CH_3)_3$ entsteht aus Chlorarsen $AsCl_3$ und Zinkmethyl (HOFMANN, *J.* 1855, 538), in kleiner Menge auch aus Jodmethyl und Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 361). — Zu seiner Darstellung destillirt man Tetramethylarsoniumjodür oder dessen Doppelsalze mit festem Kali.

Arsentrimethyl ist eine unter 100° siedende Flüssigkeit, die sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod verbindet. Mit Jod entsteht $As(CH_3)_3J_2$, das aber beim Destilliren zerfällt: $As(CH_3)_3J_2 = As(CH_3)_2J + CH_3J$ (CAHOURS, *A.* 122, 228). Es verhält sich wie ein zweiwerthiges Radikal. Mit Jodmethyl verbindet sich Trimethylarsen leicht und bildet Tetramethylarsoniumjodür. — $As(CH_3)_3O$. Sehr zerfließliche Krystalle.

Dimethylarsen (Kakodyl) $As(CH_3)_2$. Bei der Destillation von Kaliumacetat mit gleich viel Arsenigsäureanhydrid erhält man ein Destillat, das wesentlich aus Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd, CADET'sche Flüssigkeit), neben wenig Kakodyl, besteht. Durch Quecksilberoxyd führt man beide Körper in Kakodylsäure über; mit rauchender Salzsäure und Sublimat erhält man daraus Chlorkakodyl $As(CH_3)_2Cl$. Beim Erhitzen von Chlorkakodyl mit Zink auf 100° in einer CO_2-Athmosphäre gewinnt man das freie Dimethylarsen $As_2(CH_3)_4$ (BUNSEN, *A.* 37, 1; 42, 14; 46, 1). Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge aus Jodmethyl und Arsennatrium.

Widerlich riechendes, in Wasser wenig lösliches und darin untersinkendes Oel, das bei 170° siedet. Krystallisirt bei — 6° in quadratischen Tafeln. Dampfdichte = 7,1, entsprechend der Formel $As_2(CH_3)_4$. Sein Verhalten entspricht dem eines ein- oder dreiwerthigen Radikals (oder Metall). An der Luft entzündet es sich, ebenso im Chlorgase. Bei gemäßigtem Luftzutritt geht es in Kakodyloxyd über. Es verbindet sich direkt mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod. Sublimat wird von ihm zu Calomel reducirt. Jodmethyl wirkt auf Kakodyl unter Bildung von Tetramethylarsoniumjodür: $2As(CH_3)_2 + 2CH_3J = As(CH_3)_4J + As(CH_3)_2J$. Ebenso wirkt Jodäthyl: $2As(CH_3)_2 + 2C_2H_5J = As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J + As(CH_3)_2J$ (CAHOURS, *A.* 122, 209).

Kakodyloxyd $[As(CH_3)_2]_2O$ gewinnt man am besten durch Destillation von Kakodylchlorid mit Kalilauge im Kohlensäurestrome (BAEYER, *A.* 107, 282). Es ist ein in Wasser schwer lösliches Oel von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch. Oxydirt sich langsam an der Luft zu Kakodylsäure. Erstarrt bei — 25° zu Krystallschuppen. Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,462 bei 15°. Dampfdichte = 7,55, entsprechend der Formel $As_2(CH_3)_4O$. Verbindet sich direkt mit Säuren zu Kakodyloxydsalzen.

Die Verbindung $As_2(CH_3)_4O.2HgCl_2$ entsteht direkt aus Kakodyloxyd (CADET'scher Flüssigkeit) und Sublimat. Sie bildet rhombische Tafeln, löslich in 28,8 Thle. siedendem Wasser. Mit rauchender Salzsäure destillirt, geht $As(CH_3)_2Cl$ über.

$As(CH_3)_2Cl$, etwas über 100° siedende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Metallchloriden. Absorbirt Chlor unter Bildung von $As(CH_3)_2Cl_3$.

— Oxychlorür $6As(CH_3)_2Cl.[As(CH_3)_2]_2O$. *Bildung.* Durch Destillation von Kakodyloxyd mit verdünnter Salzsäure. Flüssig. Siedep.: 109°. Dampfdichte gef. = 5,46 (= $^1/_7$ der theoretischen Dampfdichte). — $2As(CH_3)_2Cl.Cu_2Cl_2$ (B., *A.* 42, 22). — $2As(CH_3)_2Cl.PtCl_4$. Rothbrauner Niederschlag (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 21, 500). Löst sich in kochendem Wasser; aus der Lösung krystallisiren farblose Nadeln: $As_2(CH_3)_4O.PtCl_2 + H_2O$, die bei 164° das Krystallwasser verlieren und citronengelb werden. Sie reagiren sauer und geben mit KBr und KJ die correspondirenden Verbindungen: $As_2(CH_3)_4O.PtBr_2 + H_2O$ (farblose Krystalle), $As_2(CH_3)_4O.PtJ_2 + H_2O$ (gelbe, feine Schuppen, kaum löslich in Wasser). Durch Behandeln der Chlorverbindung mit Silbersalzen resultiren die Verbindungen $As_2(CH_3)_4O.Pt(NO_3)_2 + H_2O$ und $As_2(CH_3)_4O.PtSO_4 + H_2O$.

$As(CH_3)_2Br$. Gelbes Oel. — $6As(CH_3)_2Br.As_2(CH_3)_4O$. Gelbe Flüssigkeit; raucht an der Luft. — $As(CH_3)_2J$. Oel. Siedep.: 160° (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). — $6As(CH_3)_2J.As_2(CH_3)_4O$. Gelbe Krystalle. Destillirt unzersetzt. — $As(CH_3)_2Cy$ wird aus dem Oxyd und Blausäure oder aus Kakodyl und Cyanquecksilber bereitet $[As_2(CH_3)_4 + HgCy_2 = 2As(CH_3)_2Cy + Hg]$ (BUNSEN, *A.* 37, 23). Glänzende Säulen, schmilzt bei 33°, siedet bei 140°. Aeufserst giftig. — $As_2(CH_3)_4S$ erhält man beim Destilliren von Chlorkakodyl mit einer Lösung von $Ba(HS)_2$ (B., *A.* 37, 16). Widrig riechendes Oel. Verbindet sich direkt mit Schwefel zu Disulfid $As_2(CH_3)_4S_2$ — rhombische Tafeln; Schmelzp.: 50° (B., *A.* 46, 16). — $(AsC_2H_6)_2S.3CuS$ (B., *A.* 46, 47).

Kakodylsäure $As(CH_3)_2.O(OH)$ (BUNSEN, *A.* 46, 2). Entsteht aus Kakodyl oder Kakodyloxyd, am besten mit HgO. — Geruchlose, schiefrhombische Säulen. Schmelzp.: 200°. Giftig (SCHULZ, *B.* 12, 22). In Wasser sehr leicht löslich. Sehr beständig: rauchende Salpetersäure, Königswasser, wässrige Chromsäure wirken nicht ein. Phosphorige Säure reducirt zu Kakodyloxyd. Die Kakodylsäure ist einbasisch, ihre Salze sind in Wasser löslich und meist amorph.

Die Säure verbindet sich direkt mit Salzsäure zu $As(CH_3)_2HO_2.HCl$. Diese Verbindung krystallisirt in Blättern; sie wird durch Wasser in ihre Componenten gespalten. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome tritt Zersetzung ein: $As(CH_3)_2HO_2.HCl + 2HCl = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl + 2H_2O$. — $As(CH_3)_2HO_2.HBr$. Syrup, sehr unbeständig. — $As(CH_3)_2HO_2.HFl + As(CH_3)_2Fl_3$ (?). *Darstellung.* Durch Auflösen von Kakodylsäure in concentrirter Flusssäure. — Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., *A.* 46, 45. — Aus der alkoholischen Lösung der freien Säure wird durch alkoholische Kupferchloridlösung ein chlorhaltiger, grüner Niederschlag, gefällt. — $Ag.As(CH_3)_2O_2$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser; — $Ag.As(CH_3)_2O_2.2As(CH_3)_2HO_2$; — $Ag.As(CH_3)_2O_2.AgNO_3$, Schuppen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Schwefelwasserstoff reducirt eine wässrige Lösung der Kakodylsäure zu Kakodylsulfid $2As(CH_3)_2HO_2 + 3H_2S = As_2(CH_3)_4S + 2S + 4H_2O$. Kakodylsaure Salze werden aber durch H_2S in thiokakodylsaure Salze verwandelt: $As(CH_3)_2MeO_2 + 2H_2S = As(CH_3)_2MeS_2 + 2H_2O$. Letztere erhält man gleichfalls bei der Einwirkung von Metallsalzen auf Kakodyldisulfid. Die freie Thiokakodylsäure (Sulfokakodylsäure) ist unbekannt (BUNSEN, *A.* 46, 23). — $Pb[As.(C_2H_6.S_2)]_2$. Kleine farblose Schuppen. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Sb(As.C_2H_6.S_2)_3$. Hellgelbe, kurze Nadeln. — $Bi(As.C_2H_6.S_2)_3$. Goldgelbe Schuppen. — $Cu_2.(As.C_2H_6.S_2)_2$. Eigelbes, unlösliches Pulver. — $Au(As.C_2H_6.S_2)$. Gelblich-weifses, unlösliches Pulver.

Chlorphosphor wirkt auf Kakodylsäure unter Bildung von Kakodyltrichlorid: $As(CH_3)_2HO_2 + 2PCl_5 = As(CH_3)_2Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Das Trichlorid entsteht auch direkt aus dem Monochlorid und Chlor. Es krystallisirt aus Aether in Säulen, raucht an der Luft, zerfällt mit Wasser in HCl und Kakodylsäure und spaltet sich schon bei 40—50° in Arsenmonomethylchlorid und Chlormethyl. $As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl$ (BAEYER, *A.* 107, 263).

Arsenmonomethylchlorid $As(CH_3)Cl_2$ ist flüssig, siedet bei 133°, raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nicht zersetzt. Es absorbirt bei — 10° Chlor unter Bildung von krystallisirtem Tetrachlorid $AsCH_3Cl_4$, das aber schon bei 0° in CH_3Cl und $AsCl_3$ zerfällt (BAEYER, *A.* 107, 257).

Schwefelwasserstoff erzeugt aus dem Dichlorid Arsenmethylsulfid $As(CH_3)S$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei 110° schmelzen.

Arsenmethyloxyd $AsCH_3O$ erhält man aus dem Chlorid und Pottasche. Es krystallisirt aus CS_2 würfelförmig, schmilzt bei 95°, riecht nach Asa foetida und zersetzt sich beim Destilliren. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich etwas.

Das Oxyd verbindet sich mit HJ zum Jodür $As(CH_3)J_2$, welches auch aus Kakodyl oder Kakodyljodür und Jod entsteht. Es bildet gelbe Nadeln, die bei etwa 25° schmelzen.

Arsenmethylsulfid $As.CH_3.S$. Blättchen oder kleine Säulen. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2.

Arsenmethylsäure $AsCH_3O(OH)_2$ kann aus dem Chlorid mit überschüssigem Silberoxyd oder aus dem Oxyd und HgO bereitet werden. In beiden Fällen erzeugt man vermittelst Aetzbaryt das Barytsalz und erhält aus Letzterem und H_2SO_4 die freie Säure. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in grofsen Blättern, die sich leicht in Wasser lösen. Sie ist eine starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure austreibt.

$AsCH_3O_3Ba + 5H_2O$ wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Nadeln gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine Krystalle.

Arsenäthyliumjodür $As(C_2H_5)_4J$. — *Bildung.* Aus $As(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J (LANDOLT, *A.* 89, 331). — Arsen mit C_2H_5J auf 180° erhitzt, giebt rothe Nadeln von $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). — C_2H_5J wirkt auf Arsenzink oder Arsencadmium ein unter Bildung von Doppelsalzen $2As(C_2H_5)_4J.ZnJ_2$; $2As(C_2H_5)_4J.CdJ_2$ (CAHOURS, *A.* 122, 200). Alle diese Doppelsalze scheiden beim Kochen mit Kalilauge öliges Jodür $As(C_2H_5)_4J$ ab. Durch Silberoxyd erhält man aus dem Jodür das stark kaustische Oxydhydrat.

$As(C_2H_5)_4Cl + 4H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle (L.). — $[As(C_2H_5)_4Cl]_2PtCl$. Kleine orangegelbe Krystalle; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LANDOLT, *A.* 92, 371). — $As(C_2H_5)_4Br$. Zerfliefslich (L.). — $As(C_2H_5)_4J$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (L.). — $As(C_2H_5)_4J_3$. Braune Nadeln (C., *A.* 122, 215). — $As(C_2H_5)_4J.ZnJ_2$. Krystalle (aus Alkohol). — $As(C_2H_5)_4J.CdJ_2$. Prismatische Nadeln. — $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$. Rothbraune Tafeln oder dünne, röthliche Nadeln (C.) — $As(C_2H_5)_4.HSO_4$. Körnige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.).

Bromäthyltriäthylarsoniumbromür $C_8H_{19}AsBr_2 = (CH_2BrCH_2)As(C_2H_5)_3.Br$. — *Bildung.* Aus Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ und $As(C_2H_5)_3$ bei 50° (HOFMANN, *A. Sp.* 1, 311). — Rhombendodekaëder, äufserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem. Geht durch überschüssiges $As(C_2H_5)_3$ in die Diarsinbase $C_2H_4.As_2(C_2H_5)_6.Br_2$ über. Ebenso entstehen durch NH_3 u. s. w. gemischte, zweisäurige Basen. Beim Behandeln mit Silbersalzen entstehen Salze der gebromten Base $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3.OH$. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt unter Bildung der Vinylbase $C_2H_3.As(C_2H_5)_3.OH$. [Die analoge (gebromte) Phosphinbase geht bei gleicher Behandlung in die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$ über].

$[C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Nadeln, selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

Arsentriäthyl $As(C_2H_5)_3$. — *Bildung.* Aus $AsCl_3$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (HOFMANN, *A.* 103, 357). Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium entstehen Arsendiäthyl und Arsentriäthyl. Destillirt man hierauf, so geht zunächst nur Arsentriäthyl über. Arsenäthyliumjodür mit festem Aetzkali destillirt, giebt leicht völlig reines Arsentriäthyl (LANDOLT, *A.* 89, 322).

Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 140° (bei 736 mm). Spec. Gew. = 1,151 bei 16,7°. Raucht an der Luft, entzündet sich aber erst beim Erwärmen. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich direkt mit Schwefel, Jod u. s. w. Reducirt nicht die Silberlösung [Unterschied von $As(C_2H_5)_2$]. Es ist ein schwaches zweiwerthiges Radikal. — $As(C_2H_5)_3O.As(C_2H_5)_3Cl_2.Hg_2Cl_2$ (?) Nadeln, leicht löslich in Wasser (LANDOLT, *A.* 92, 370). — $As(C_2H_5)_3Br_2$. Zerfliefslich (L). — $As(C_2H_5)_3J_2$. Gelber, flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 160°; Siedep.: 190°. Entsteht auch bei der Destillation der Verbindung $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 365). — $As(C_2H_5)_3S$. Grofse Säulen, schmelzen etwas über 100°.

. Arsentriäthyloxyd $As(C_2H_5)_3O$ entsteht bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Arsentriäthyl an der Luft. — In Wasser nicht lösliches Oel; wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nicht aufgenommen. Mit HNO_3 verbindet es sich zu salpetersaurem Salz. Letzteres erhält man auch direkt aus Arsentriäthyl und HNO_3 vom spec. Gew. = 1,42.

$2As(C_2H_5)_3.PtCl_2$; $4As(C_2H_5)_3.PtCl_2$; $2As(C_2H_5)_3.PdCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 662).

Arsendiäthyl $As(C_2H_5)_2$. — *Bildung.* Aus Arsennatrium und Jodäthyl (LANDOLT, *A.* 89, 319). — Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Siedep.: 185—190°; schwerer als Wasser. Reducirt Silber- und Quecksilberlösungen. Verbindet sich, entsprechend dem Kakodyl, direkt mit O, S, Cl, Br, J. — $As(C_2H_5)_2J$. In Wasser unlösliches Oel, Siedep.: 228—232°; giebt bei der Destillation mit Zinkamalgam Arsendiäthyl (CAHOURS, RICHE). — $As(C_2H_5)_2Cl_3.2HgO$ (?). *Bildung.* Aus $As(C_2H_5)_2$ und $HgCl_2$ (LANDOLT, *A.* 92, 369). — Krystallpulver.

Arsendiäthylsäure *(Aethylkakodylsäure)* $As(C_2H_5)_2O(OH)$. — *Bildung.* Aus $As(C_2H_5)_2$ und HgO (LANDOLT, *A.* 92, 365). — Grofse Blättchen, in Wasser leicht löslich. Schmelzp.: 190°. Sehr beständig: wird von conc. HNO_3 oder Königswasser nicht angegriffen. Einbasische Säure. — $Ba(As.C_4H_{10}O_2)_2.As(C_2H_5)_2HO_2 + 2H_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Arsenäthyljodür $AsC_2H_5J_2$ entsteht aus dem Diäthyljodür und Jod: $As(C_2H_5)_2J + J_2 = AsC_2H_5J_2 + C_2H_5J$. Durch Ag_2O erhält man aus dem Jodid die Säure $As(C_2H_5)O_2(OH)$ (CAHOURS, *A.* 116, 367).

Gemischte Arsenalkyle. Arsenmethyldiäthyl $As(C_2H_5)_2.CH_3$. — *Bildung.* Aus $As(CH_3)_2J_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$. — Flüssig (CAHOURS, *A.* 122, 220).

Arsendimethyldiäthyliumjodür $As(C_2H_5)_2(CH_3)_2J$ entsteht leicht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Kakodyl: $As_2(CH_3)_4 + 2C_2H_5J = As(C_2H_5)_2(CH_3)_2J + As(CH_3)_2J$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 363; CAHOURS, *A.* 122, 209). Ebenso, aber langsamer, wirkt Bromäthyl auf Kakodyl. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl$. Sehr zerfließliche Nadeln. — $[As(CH_3)_2(C_2H_5)_2.Cl]_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln (C.). — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Br$. Sehr zerfließlich. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$. Prismen; — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J_3$. Braune, metallglänzende Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol (C.). — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2NO_3$. Zerfließliche Körner. — $[As(CH_3)_2.(C_2H_5)_2]_2.SO_4$. Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol (C.).

Arsendimethyläthyl $As(C_2H_5)(CH_3)_2$ entsteht aus $As(CH_3)_2J$ und $Zn(C_2H_5)_2$. — Flüssig (CAHOURS).

Arsen und **Propyljodür** verbinden sich bei 180° zu $As(C_3H_7)_4J.AsJ_3$. Die Verbindung giebt, mit festem Kali destillirt, **Arsentripropyl** $As(C_3H_7)_3$ (CAHOURS, *J.* 1873, 519).

Arsendimethyldiisoamyliumjodür $As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2J$. — *Bildung.* Kakodyl und Jodisoamyl reagiren bei 180°: $As_2(CH_3)_4 + 2C_5H_{11}J = As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2J + As(CH_3)_2J$. — Dünne Tafeln (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364).

$As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2Br$ (CAHOURS, *A.* 122, 212).

12. Antimonmethyliumjodür $Sb(CH_3)_4J$ bildet sich beim Zusammenbringen von Antimontrimethyl mit Jodmethyl (LANDOLT, *A.* 84, 44). Das Jodür krystallisirt in sechsseitigen, hexagonalen Tafeln. Es löst sich in 3,3 Thl. Wasser bei 23°. Mit Silberoxyd liefert es das freie

Antimonmethyliumhydrat $Sb(CH_3)_4(OH)$, eine zerfließliche krystallinische Substanz, welche durchaus dem Aetzkali gleicht. Das Oxyd reagirt stark alkalisch, es macht die Haut schlüpfrig, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, fällt Metalloxyde, sogar Baryt. Mit Salzsäure bildet es Nebel; es sublimirt zum Theil unzersetzt; es neutralisirt die stärksten Säuren. Seine Salze krystallisiren und wirken nicht brechenerregend. — $Sb(CH_3)_4Cl$. Hexagonale Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $[Sb(CH_3)_4Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser unlöslich in Alkohol. — $Sb(CH_3)_4Br$. — $[Sb(CH_3)_4]_2S$. Amorphes, grünes Pulver; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. — $Sb(CH_3)_4.NO_3$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $[Sb(CH_3)_4]_2SO_4 + 5H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150°; — $Sb(CH_3)_4.HSO_4$. Vierseitige Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Zinkmethyl und Antimontrimethyljodür $Sb(CH_3)_3J_2$ geben bei der Destillation: **Antimontetramethyl** $Sb(CH_3)_4$, Siedep.: 86—96°, und **Antimonpentamethyl** $Sb(CH_3)_5$, Siedep.: 96—100°. Beide sind in Wasser unlösliche, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeiten (BUCKTON, *J.* 1860, 374).

Antimontrimethyl $Sb(CH_3)_3$. — *Darstellung.* Antimonnatrium (1 Thl. Na und 4 Thle. Sb), mit dem gleichen Volumen Sand gemischt, wird mit Jodmethyl übergossen und nach beendeter Einwirkung destillirt. Es gehen CH_3J und $Sb(CH_3)_3$ über, die sich in der Vorlage zu $Sb(CH_3)_4J$ vereinigen. Das trockne Antimonmethyliumjodür destillirt man mit Antimonkalium im CO_2-Strome (LANDOLT, *J.* 1861, 569).

Zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80,6°; spec. Gew. = 1,523 bei 15°. In Wasser wenig löslich; oxydirt sich leicht an der Luft, entzündet sich aber nur bei Anwendung gröfserer Quantitäten. Im Chlorgase tritt Entzündung ein. Es reducirt Au, Hg und Ag aus ihren Lösungen. Verbindet sich direkt mit S, Cl u. s. w., genau wie ein zweiwerthiges Metall.

Das Oxyd $Sb(CH_3)_3O$ gewinnt man aus dem Sulfat und Aetzbaryt. Es krystallisirt, löst sich leicht in Wasser und verbindet sich direkt mit H_2S und Säuren, aber nicht mit CO_2.

$Sb(CH_3)_3Cl_2$. Hexagonale, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Entsteht auch aus Antimonchlorür und Quecksilbermethyl. $SbCl_3 + 2Hg(CH_3)_2 = Sb(CH_3)_3Cl_2 + Hg(CH_3)Cl + Hg$ (BUCKTON, *J.* 1863, 470). — $Sb(CH_3)_3Cl_2.Sb(CH_3)_3O$. Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol. — $Sb(CH_3)_3Br_2$. Isomorph mit der Chlorverbindung. — $Sb(CH_3)_3Br_2.Sb(CH_3)_3O$. Oktaëder, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $Sb(CH_3)_3J_2$. Feine Nadeln oder sechsseitige Prismen. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Jodmethyl auf 140°

(BUCKTON, *J.* 1860, 374). — $Sb(CH_3)_3J_2.Sb(CH_3)_3O$. Citronengelbe Oktaëder. — $Sb(CH_3)_3S$. Schuppen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Sb(CH_3)_3(NO_3)_2$. Krystalle. — $Sb(CH_3)_3SO_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Antimondimethylsulfid $[Sb(CH_3)_2]_2S_3$ entsteht, neben $Sb(CH_3)_3S$, beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von Antimontriäthyl, welche an der Luft gestanden und sich oxydirt hat (LANDOLT, *J.* 1861, 571). — Gelb, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in Schwefelammonium. Schmilzt unter 100°.

Antimonäthyliumjodür $Sb(C_2H_5)_4J + 1^1/_2 H_2O$. — *Bildung.* Man erhitzt Antimontriäthyl mit Jodäthyl und Wasser auf 100° (LÖWIG, *A.* 97, 322).

Krystallisirt in hexagonalen Säulen. 100 Thl. Wasser lösen bei 20° 19,02 Thl. wasserfreies Salz. Silberoxyd bildet daraus die freie Base $Sb(C_2H_5)_4OH$. Dieselbe ist ein stark kaustisches, dickes Oel, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, dem Aetzkali in jeder Hinsicht vergleichbar. Schwefelwasserstoff verbindet sich direkt mit der Base, ohne dass Schwefelantimon gebildet wird. Die Salze des Antimonäthyliums krystallisiren, sind aber meist zerfliefslich.

$Sb(C_2H_5)_4Cl$. Zerfliefsliche Nadeln. — $2Sb(C_2H_5)_4Cl.3HgCl_2$. Blätter, löslich in Wasser und Alkohol. — $4Sb(C_2H_5)_4Cl.3HgCl_2$. Pulver, schwer löslich in Wasser. — $2Sb(C_2H_5)_4Cl.PtCl_4$. Gelbe Krystalle, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (BUCKTON, *J.* 1860, 373). — $Sb(C_2H_5)_4Br + xH_2O$. Nadeln — $2Sb(C_2H_5)_4J.3HgJ_2$. Hexagonale Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $4Sb(C_2H_5)_4J.3HgJ_2$. Krystalle, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $Sb(C_2H_5)_4J_3$ (JÖRGENSEN, *J.* 1871, 770). — $Sb(C_2H_5)_4.NO_3$. Zerfliefsliche, lange Nadeln. — $[Sb(C_2H_5)_4]_2.SO_4$. Aeufserst zerfliefsliche, kleine Krystalle. — Oxalat $[Sb(C_2H_5)_4]_2.C_2O_4$. Krystallinisch.

Antimontriäthyl $Sb(C_2H_5)_3$. — *Bildung.* Aus Antimonkalium und C_2H_5J (LÖWIG, SCHWEIZER, *A.* 75, 315); aus $SbCl_3$ und Zinkäthyl (HOFMANN, *A.* 103, 357); aus $SbCl_3$ und $Hg(C_2H_5)_2$: $SbCl_3 + 3Hg(C_2H_5)_2 = Sb(C_2H_5)_3 + 3HgC_2H_5Cl$ (BUCKTON, *J.* 1863, 470). — *Darstellung.* Durch Destillation von $Sb(C_2H_5)_3J_2$ mit Zink (BUCKTON, *J.* 1860, 373).

Zwiebelartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 158,5° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,3244 bei 16°. Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weifser Flamme. Sein Verhalten gleicht ganz dem eines starken zweiwerthigen Metalls. Mit rauchender Salzsäure entsteht Antimontriäthylchlorür und Wasserstoff.

Antimontriäthyloxyd $Sb(C_2H_5)_3O$ kann aus dem Jodür mit Ag_2O, oder aus dem Sulfat mit Baryt dargestellt werden. Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Antimontriäthyl an der Luft entsteht das freie Oxyd, neben der im Aether (Alkohol) unlöslichen, amorphen Verbindung $Sb(C_2H_5)_3O.Sb_2O_3$ (LÖWIG, *A.* 88, 323). — Antimontriäthyloxyd ist ein in Wasser leicht lösliches Oel. Es verbindet sich direkt mit Säuren und fällt Metalloxyde.

Salze: LÖWIG, SCHWEIZER; MERK, *A.* 97, 329; STRECKER, *A.* 105, 306. — $Sb(C_2H_5)_3Cl_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,540 bei 17°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Sb(C_2H_5)_3Cl_2.Sb(C_2H_5)_3O$. *Darstellung:* Aus dem Oxyjodid und $HgCl_2$ (M.). — Strahlige, zerfliefsliche Masse (M.). — $Sb(C_2H_5)_3Br_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,953 bei 17°. Erstarrt bei — 10° krystallinisch. — $Sb(C_2H_5)_3J_2$. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Jodäthyl auf 140° (BUCKTON). Nadeln. Schmelzp.: 70,5°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Sb(C_2H_5)_3J_2.Sb(C_2H_5)_3O$. *Darstellung:* Durch Behandeln des Jodürs mit NH_3 (M.); durch Zusammenbringen von Antimontriäthyljodür und Oxyd (ST.). — Oktaëder oder Tetraëder. — $Sb(C_2H_5)_3S$. Silberglänzende, unangenehm riechende Krystallmasse. Lässt sich aus dem Oxyd und H_2S oder durch direkte Vereinigung von $Sb(C_2H_5)_3$ mit Schwefel darstellen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether. — $Sb(C_2H_5)_3S.Sb_2S_3$. *Darstellung:* Durch Einleiten von H_2S in eine wässrige Lösung des basischen Oxydes $Sb(C_2H_5)_3O.Sb_2O_3$ oder aus $Sb(C_2H_5)_3S$ und Sb_2S_3 (LÖWIG, *A.* 88, 324). — Hellgelbes, übelriechendes Pulver. — $Sb(C_2H_5)_3(NO_3)_2$. *Darstellung:* Durch Auflösen von $Sb(C_2H_5)_3$ in verdünnter Salpetersäure — Grofse, rhomboïdale Krystalle. Schmelzp.: 62,5°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Sb(C_2H_5)_3O.HNO_3$. *Darstellung:* Aus dem Oxyjodid und $AgNO_3$ (M.). — Rhomboïdale Krystalle. — $Sb(C_2H_5)_3.SO_4$ lässt sich am besten aus $Sb(C_2H_5)_3S$ und $CuSO_4$ darstellen. Es krystallisirt und schmilzt bei 100°. Ziemlich löslich in Alkohol, äufserst leicht in Wasser. — $2Sb(C_2H_5)_3O.H_2SO_4$. *Bildung.* Aus dem Oxyjodür und Silbersulfat (M.). — Zerfliefsliche, gummiartige Masse.

Antimonpentaäthyl $Sb(C_2H_5)_5$, bei 160—170° siedende Flüssigkeit, soll bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Antimontriäthyljodür entstehen (BUCKTON).

Gemischte Antimonalkyle. **Antimonmethyltriäthyliumjodür** $Sb(C_2H_5)_3.CH_3.J$. — *Bildung.* Aus $Sb(C_2H_5)_3$ und CH_3J. — Rhombische Säulen, löslich in 2 Thle. Wasser bei 20°. Silberoxyd erzeugt die freie Base $Sb(C_2H_5)_3(CH_3)OH$, als ein dickes, stark kaustisches Oel, deren Salze krystallisiren (FRIEDLÄNDER, *J.* 1857, 423).

$Sb(CH_3)(C_2H_5)_3Cl$. Kleine Nadeln. — $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3J.HgJ$. Kleine, rhombische Tafeln. — $2Sb(CH_3)(C_2H_5)_3J.3HgJ_2$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — $[Sb(CH_3)(C_2H_5)_3]_2SO_4$. Aeufserst zerfliefslich; Schmelzp.: 100°. — Oxalat $[Sb(CH_3)(C_2H_5)_3]_2C_2O_4$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Dioxalat $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3.HC_2O_4$. Leicht lösliche Nadeln.

Antimontriisoamyl $Sb(C_5H_{11})_3$. — *Bildung.* Aus Antimonkalium und $C_5H_{11}J$. — An der Luft rauchende, aber nicht selbstentzündliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0587 (CRAMER, *J.* 1855, 590); = 1,1333 bei 17° (BERLÉ, *A.* 97, 316).

Das Oxyd ist eine bräunlichgelbe, sehr zähe, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol.

$Sb(C_5H_{11})_3Cl_2$. Zähflüssig. Löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3Br_2$ und $Sb(C_5H_{11})_3J_2$ sind ölig. — $Sb(C_5H_{11})_3S.Sb_2S_3$ (?) (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3(NO_3)_2$. Feine Krystalle; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3.SO_4$. Oelartig.

Antimondiisoamyl $Sb(C_5H_{11})_2$ entsteht bei der Destillation von Antimontriisoamyl (BERLÉ). Flüssig, schwerer als Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Raucht nicht an der Luft, explodirt aber heftig im Sauerstoffgase. Die Salze sind amorph.

13. **Wismuthtriäthyl** $Bi(C_2H_5)_3$ (BREED, *A.* 82, 106). — *Bildung.* Aus Wismuthkalium (durch Glühen von 5 Thln. Wismuth mit 4 Thln. Weinstein bereitet) und C_2H_5J. — Höchst unangenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel. Spec. Gew. = 1,82. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich mit Explosion. Raucht an der Luft und entzündet sich. Eine ätherische Wismuthäthyllösung scheidet an der Luft $Bi(HO)_3$ ab. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br. Seine Verbindungen sind sehr unbeständig. — $Bi(C_2H_5)_3S.Bi_2S_3$. Gelb, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelammonium (DÜNHAUPT).

Giefst man eine warme, verdünnte, alkoholische Lösung von $Bi(C_2H_5)_3$ in eine eben solche Lösung von $HgCl_2$, so wird Calomel gefällt. Giebt man aber umgekehrt das Sublimat in die Wismuthtriäthyllösung, so krystallisirt beim Erkälten **Wismuthäthylchlorid** $Bi(C_2H_5).Cl_2$ in Blättchen. $Bi(C_2H_5)_3 + 2HgCl_2 = BiC_2H_5Cl_2 + 2HgC_2H_5Cl$ (DÜNHAUPT, *A.* 92, 371). Aus diesem Chlorid gewinnt man mit KJ, das in goldgelben, sechsseitigen Blättchen krystallisirende Jodid $BiC_2H_5.J_2$. Das Jodid giebt beim Zerlegen mit Kali das Oxyd $BiC_2H_5.O$. Dies ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich an der Luft entzündet. Es verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen.

$Bi(C_2H_5)(NO_3)_2$. Strahlig-krystallinische Masse.

14. Erhitzt man **Wolfram** mit Jodmethyl auf 240° und destillirt hierauf, so geht **Wolframtetramethyljodür** $Wo(CH_3)_4J_2$ über. Dasselbe krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 110° und liefert mit Silberoxyd die Base $Wo(CH_3)_4O$, deren Salze amorph sind (RICHE, *J.* 1858, 373; CAHOURS, *A.* 122, 70).

IX. Boralkyle.

(FRANKLAND, *A.* 124, 129.)

Durch Zinkalkyle wird den Borsäureäthern der Sauerstoff entzogen. Die Reaktion beruht auf einem Austausche des Alkoholrestes (OR^I) im Aether gegen das Alkyl der Zinkverbindung: $2B(OC_2H_5)_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2B(CH_3)_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2$. — Die Boralkyle sind leicht flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft entzünden und mit grüner Flamme verbrennen. Im Chlorgase verbrennen sie explosionsartig. Sie verbinden sich direkt mit Ammoniak zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Säuren leicht wieder in ihre Bestandtheile zerfallen.

Bortrimethyl $B(CH_3)_3$. Gas, von unerträglich scharfem Geruch; spec. Gew. = 1,9108 (Theorie = 1,9314). Wird bei 10° und einem Drucke von 3 Atmosphären flüssig.

$B(CH_3)_3.NH_3$ kann aus Aether in Krystallen erhalten werden. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 110°.

Aetzkalilösung absorbirt Bormethyl mit grofser Begierde. Die Lösung trocknet im Vacuum zu einem Gummi ein. Die entstandene Verbindung $B(CH_3)_3K.OH$ gewinnt man leichter aus der NH_3-Verbindung und alkoholischem Kali. Mit Natron, Kalk und Baryt bildet Bormethyl ähnliche Verbindungen.

Boräthyl $B(C_2H_5)_3$. — *Darstellung.* Aus BCl_3 und Zinkäthyl (FRANKLAND, *J.* 1876, 469). — Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,6961 bei 23°. Concentrirte Salzsäure wirkt beim Erwärmen langsam auf Boräthyl ein; es entweicht Aethan, und es entsteht wahrscheinlich $B(C_2H_5)_2Cl$.

$B(C_2H_5)_3NH_3$, flüssig.

Bei der Oxydation von Boräthyl an der Luft und dann in Sauerstoff entsteht das Oxyd $B(C_2H_5)_3O_2$, als eine nicht ganz unzersetzt bei 125° siedende Flüssigkeit. Wasser zersetzt das Oxyd augenblicklich in Alkohol und Aethylborsäure $B(C_2H_5)(HO)_2$. Letztere krystallisirt, lässt sich leicht sublimiren, löst sich leicht in Wasser, reagirt sauer, verbindet sich aber nicht mit Basen.

Wirken 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Borsäureäther, so erhält man Diborsäureäthylpentaäthylat $B^{C_2H_5}_{(OC_2H_5)_2}.B(OC_2H_5)_3$ $\left(= 2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 - Zn^{C_2H_5}_{OC_2H_5}\right)$ (FRANKLAND, *J.* 1876, 468). Siedep.: 112°. Wird von Wasser in Aethylborsäure $B^{C_2H_5}_{(OH)_2}$, Borsäure und Alkohol zerlegt. — Zinkäthyl erzeugt damit

Diäthylborsäureäthylat $C_2H_5O—B{=}(C_2H_5)_2$. Siedep.: 102—103°. Geht durch trocknen Sauerstoff in Aethylborsäurediäthylat $(C_2H_5O)_2{=}B—C_2H_5$ über. Mit Wasser zerfällt Diäthylborsäureäthylat in Alkohol und Diäthylborsäure $HO—B—(C_2H_5)_2$ — eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorbirt und dann unter 8° Krystalle von $C_2H_5O—B{=}(C_2H_5)OH$ abscheidet. Dieser Körper $C_2H_5O—B—(C_2H_5)OH$ zerfällt mit Wasser in Alkohol und Aethylborsäure.

X. Siliciumalkyle.

Durch Zink- oder Natriumalkyle kann den Kieselsäureäthern successive Sauerstoff entzogen werden. Auch hier, wie beim Boräthyl, beruht die Reaktion nicht auf einer einfachen Sauerstoffentziehung, sondern es tritt doppelte Umsetzung ein: $2Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2Si(OCH_3)_3(C_2H_5) + 2CH_3.ONa + Zn$. — Die sauerstofffreien Endprodukte gewinnt man leichter aus Chlorsilicium und Zinkalkylen. Es sind indifferente Flüssigkeiten, den tertiären Grenzkohlenwasserstoffen direkt vergleichbar. In den Formeln $C(CH_3)_4$ und $Si(CH_3)_4$ kann man das Silicium als den Kohlenstoff substituirend betrachten.

1. Siliciummethyl $Si(CH_3)_4$. — *Bildung.* Man erhitzt Zinkmethyl mit Chlorsilicium auf 120°. — Bei 30—31° siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 136, 203).

2. Siliciumäthyl $Si(C_2H_5)_4$ ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther. Man erhält es leichter durch Erhitzen von Chlorsilicium $SiCl_4$ mit Zinkäthyl auf 160° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 127, 31; 138, 19). — Bei 153° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8341 (bei 0°). Sehr beständig. Unlöslich in concentrirter Schwefelsäure. Wird von concentrirter Kalilauge und Salpetersäure nicht angegriffen. Chlor wirkt darauf unter Bildung von HCl und Silicononylchlorid. Chloräthyl entsteht hierbei nicht.

Silicononylchlorid $SiC_8H_{19}Cl$ ist eine bei 185° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 180° liefert sie das Acetat $SiC_8H_{19}C_2H_3O_2$, eine bei 208—214° siedende Flüssigkeit, die durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° verseift wird. Man erhält so den Silicononylalkohol $SiC_8H_{19}.OH$, eine bei 190° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Natrium Wasserstoff entwickelt.

Hexäthylsilicium $Si_2(C_2H_5)_6$. — *Bildung.* Aus Si_2J_6 und Zinkäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, *A. ch.* [5] 19, 401). — Flüssig. — Siedep.: 250—253°; spec. Gew. = 0,8510 bei 0°; = 0,8403 bei 20°.

Orthosilicopropionsäureäther $Si(C_2H_5)_4O_3$. — *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin $Si(OC_2H_5)_3Cl$ (S. 135), Zinkäthyl und Natrium (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 159, 259); bequemer aus kieselsaurem Aethyl, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* 164, 300). — Bei 158,5° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9207 bei 0°. Concentrirte Kalilauge zerlegt den Aether beim Kochen heftig in Alkohol und Silicopropionsäure $Si(C_2H_5)HO_2$: $Si(C_2H_5)_4O_3 + 2H_2O = Si(C_2H_5)HO_2 + 3C_2H_6O$: Chlorphosphor wirkt nach der Gleichung: $Si(C_2H_5)_4O_3 + PCl_5 = Si(C_2H_5)_3O_2Cl + POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene Chlorid siedet bei 148—153°. — Orthosilicopropionsäureäther wird von concentrirter Schwefelsäure momentan zersetzt. Säurechloride (namentlich Chlorbenzoyl C_7H_5OCl) wirken unter Bildung von Siliciumäthyltrichlorid $SiC_2H_5Cl_3$: $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3C_7H_5OCl = SiC_2H_5Cl_3 + 3C_7H_5O_2.C_2H_5$ (Benzoësäureäthylester).

Siliciumäthyltrichlorid ist eine an der Luft rauchende, bei 100° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser heftig zersetzt wird in HCl und Silicopropionsäure.

Silicopropionsäure $SiC_2H_5O_2.H$ gewinnt man am bequemsten durch Erwärmen von Orthosilicopropionäther mit wässrigem Jodwasserstoff: $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3HJ = SiC_2H_5HO_2 + 3C_2H_5J + H_2O$. Sie ist ein amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver, unlöslich in Wasser und in kochender Sodalösung. Sie löst sich in conc. Kalilauge und wird daraus durch Säuren nur unvollständig niedergeschlagen. Erst beim Verdampfen zur Trockne hinterbleibt unlösliche Silicopropionsäure. Dieselbe verglimmt beim Erhitzen.

Siliciumdiäthyläther $Si(C_2H_5)_4O_2$. — *Darstellung.* Wie Orthosilicopropionsäureäther, unter Anwendung einer entsprechend größeren Menge von Zinkäthyl und Natrium. — Entsteht auch aus $Si(OC_2H_5)_3Cl$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (L., *A.* 164, 307).

Bei 155,8° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°. In Wasser unlöslich, wird von alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen. Conc. Schwefelsäure scheidet keine Silicopropionsäure ab. Conc. Kalilauge wirkt, selbst bei Siedehitze nur langsam ein, unter Bildung von Silicopropionsäure. Bei der Einwirkung von Säurechloriden wird je ein Aethoxyl OC_2H_5 durch Chlor vertreten. —

Mit Chloracetyl C_2H_3OCl entsteht bei 200°: $Si(C_2H_5)_4O_2 + C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.C_2H_5 + Si(C_2H_5)_3OCl$ — Siliciumdiäthylchlorhydrin, eine bei 146—148° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Siliciumdiäthyläther mit zwei Molek. Chlorbenzoyl $C_7H_5O.Cl$ auf 250° erhitzt, liefert Siliciumdiäthylchlorid $Si(C_2H_5)_2Cl_2$: $Si(C_2H_5)_4O_2 + 2C_7H_5O.Cl = 2C_7H_5O_2.C_2H_5 + Si(C_2H_5)_2Cl_2$. Dies ist eine an der Luft rauchende, bei 128—130° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser in HCl und Siliciumdiäthyloxyd $Si(C_2H_5)_2O$ zerlegt wird.

Siliciumdiäthyloxyd entsteht auch bei der Oxydation von Siliciumäthyl. Man erhält es am leichtesten beim Kochen von Siliciumdiäthyläther mit wässrigem Jodwasserstoff: $Si(C_2H_5)_4O_2 + 2HJ = Si(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5J + H_2O$. Es bildet einen zähen, in Wasser unlöslichen Syrup, der über 360° unzersetzt siedet.

Silicoheptyläthyläther $Si(C_2H_5)_4O = Si(C_2H_5)_3.OC_2H_5$. Bei 153° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8404 bei 0° (L., *A.* 164, 313). — Löslich in conc. Schwefelsäure. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 250° nicht angegriffen. Chloracetyl wirkt bei 180° ein: $Si(C_2H_5)_4O + C_2H_3OCl = Si(C_2H_5)_3Cl + C_2H_3O_2.C_2H_5$. Silicoheptylchlorid $Si(C_2H_5)_3Cl$ ist eine bei 143,5° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9249 bei 0°. Wasser wirkt darauf langsam, alkoholisches Ammoniak sofort ein. Zersetzt man das Chlorid durch verdünntes, nicht überschüssiges, wässriges Ammoniak unter Abkühlen, so erhält man Triäthylsilicol.

Triäthylsilicol $Si(C_2H_5)_3(OH)$. Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 154°; spec. Gew. = 0,8709 bei 0°. Verhält sich wie ein Alkohol. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Leitet man in die ätherische Lösung der Natriumverbindung trockne Kohlensäure, so scheidet sich amorphes silicoheptylkohlensaures Natron $Si(C_2H_5)_3.CO_3Na$ aus. Dieses Salz ist sehr unbeständig, zerfließt an der Luft und hinterlässt beim Glühen reine Soda, aber kein Silicol: $2Si(C_2H_5)_3CO_3Na = Na_2CO_3 + CO_2 + Si_2(C_2H_5)_6O$.

Oxydationsmittel (CrO_3, $KMnO_4$) sind ohne Wirkung auf Triäthylsilicol. Rauchende Schwefelsäure bildet beim Erwärmen Silicopropionsäure: $Si(C_2H_5)_3(OH) + SO_3 = SiC_2H_5.HO_2 + SO_2 + 2C_2H_4 + H_2$. Beim Erhitzen mit HJ (Siedep.: 127°) auf 200°, entsteht Siliciumdiäthyloxyd: $Si(C_2H_5)_3OH = Si(C_2H_5)_2O + C_2H_6$.

Essigsaures Triäthylsilicol (*Silicoheptylessigäther*) $Si(C_2H_5)_3(C_2H_3O_2)$ entsteht beim Erhitzen von Silicoheptyläthyläther mit Essigsäureanhydrid auf 250°. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 168°; spec. Gew. = 0,9039 bei 0°. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Triäthylsilicol (Darstellungsmethode desselben).

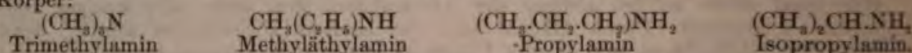
Silicoheptyloxyd $Si_2(C_2H_5)_6O$ bildet sich bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Triäthylsilicol; — durch Fällen der Lösung von Silicoheptyläthyläther in kalter, conc. Schwefelsäure mit Wasser: $2Si(C_2H_5)_4O + 2H_2SO_4 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$; — durch Kochen von Silicoheptyläthyläther mit HJ (Siedep.: 127°): $2Si(C_2H_5)_4O + 2HJ = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5J + H_2O$; — aus Silicoheptylchlorid $Si(C_2H_5)_3Cl$ und Kalilösung. Silicoheptyloxyd entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Siliciumäthyl, und bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Si_2Cl_6O (Friedel, Ladenburg, *A.* 147, 363). — Bei 231° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8590 bei 0° (L., *A.* 164, 326). — Löst sich in conc. Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert ausgefällt, wenn jede Erhitzung vermieden wird. Im anderen Falle entsteht Triäthylsilicol.

Silicoheptylhydrür $Si(C_2H_5)_3H$ erhält man, neben Siliciumäthyl, bei der endlichen Reduktion des Kieselsäureäthers mit $Zn(C_2H_5)_2$ und Na (L., *A.* 164, 327). — Bei 107° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,7510 bei 0°. In Wasser und conc. H_2SO_4 unlöslich.

In einzelnen Fällen (z. B. bei Aethylamin) kann **Pikrinsäure** zur Trennung der Basen benutzt werden. — Das Verhalten der flüchtigen Basen gegen **salpetrige Säure** ermöglicht eine Reindarstellung der Imid- und Nitrilbasen unter Verlust der Amidbasen.

Die **Nitrilbasen** bilden mit **Ferrocyanwasserstoffsäure** schwer lösliche, saure Salze. Sie werden daher aus saurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz gefällt (Trennung der Nitrilbasen von den übrigen. Fischer, *A.* 190, 185).

Diagnose einer Base. Da der Wasserstoff im Ammoniak durch die verschiedensten Alkoholradikale vertreten werden kann, so ergiebt sich daraus eine außerordentliche Zahl von Isomeren. So entsprechen bereits der Formel C_3H_9N nicht weniger als vier Körper:



$(CH_3)_3N$	$CH_3(C_2H_5)NH$	$(CH_3.CH_2.CH_2)NH_2$	$(CH_3)_2CH.NH_2$
Trimethylamin	Methyläthylamin	Propylamin	Isopropylamin.

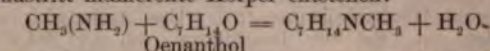
Die Constitution dieser Basen ist ermittelt, sobald der Gehalt an typischem Wasserstoff in denselben bekannt ist. Ist der Körper eine Nitrilbase, so kommt ihm die erste Formel zu, für eine Imidbase ergiebt sich die zweite Formel, und nur bei einer Amidbase C_3H_9N sind wir im Zweifel, ob wir es mit Normal- oder Isopropylamin zu thun haben.

Die **Amidbasen** werden an folgenden Reaktionen erkannt: 1) man löst einige Centigramme der Base in Alkohol, fügt alkoholische Aetzkalilösung und dann einige Tropfen Chloroform hinzu. Beim Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isonitrils auf (Hofmann, *B.* 3, 767): $CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O$. — 2) **Chlorbenzoyl** wirkt nur auf **Amidbasen**. Es entstehen indifferente, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, substituirte Benzamide: $CH_3NH_2 + C_7H_5O.Cl = CH_3N(C_7H_5O)H + HCl$ (Hofmann *B.*, 5, 716).

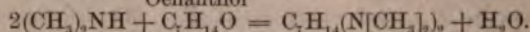
Nur die **Aminbasen** lassen sich in **Senföle** überführen. Man löst einige Centigramme der Basen in Alkohol, giebt gleichviel CS_2 hinzu und verdampft einen Theil des Alkohols. Es entsteht das Salz einer Sulfocarbaminsäure. Die rückständige Flüssigkeit wird mit nicht zu viel (H. *B.* 8, 108) einer wässrigen Sublimatlösung erwärmt, wobei der charakteristische Geruch der Senföle auftritt (Hofmann, *B.* 3, 768; 8, 107; — siehe **Senföle**).

Noch empfindlicher wird die Reaktion, wenn man statt Sublimat **Eisenchloridlösung** benutzt (Weith, *B.* 8, 461), weil dann die Entschwefelung des gebildeten Senföls durch überschüssigen Sublimat vermieden wird.

Amid- und Imidbasen reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aldehyde, indem unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen:



$$CH_3(NH_2) + \underset{\text{Oenanthol}}{C_7H_{14}O} = C_7H_{14}NCH_3 + H_2O.$$



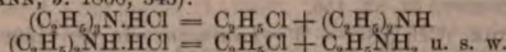
$$2(CH_3)_2NH + C_7H_{14}O = C_7H_{14}(N[CH_3]_2)_2 + H_2O.$$

Die gleiche Menge Aldehyd (Oenanthol) braucht daher **zwei** Moleküle einer Imidbase und nur **ein** Molekül einer Amidbase zur Abscheidung von je 1 Mol. Wasser. Die Menge des typischen Wasserstoffes in der Base lässt sich sehr einfach durch **Titriren** ermitteln. Man löst eine gewogene Menge der Base in Benzol C_6H_6 und lässt aus einer Bürette eine Normallösung von Oenanthol in Benzol hinzutropfen, so lange noch eine Abscheidung von Wassertropfen erfolgt (Schiff, *A.* 159, 158).

Salpetrige Säure wirkt nur auf **Amid-** und **Imidbasen** leicht ein. Erstere werden dadurch zerstört, indem zunächst ein Zerfallen der Base in Alkohol und Ammoniak eintritt. $CH_3.NH_2 + H_2O = CH_3.OH + NH_3$. Dann wirkt die salpetrige Säure secundär ein: es bilden sich Salpetrigäther, während das Ammoniak in Stickstoff und Wasser zersetzt wird. In den **Imidbasen** tritt eine Substitution des H durch NO ein, man erhält **Nitrosoderivate** (Geuther, *A.* 128, 151): $(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H_5)_2N(NO) + H_2O$. Das **Nitrosodiäthylin** ist ein indifferenter, flüssiger, flüchtiger Körper, der beim Kochen mit conc. Salzsäure Diäthylamin regenerirt. $(C_2H_5)_2N(NO) + HCl = (C_2H_5)_2NH + NOCl$. Hieraus ergiebt sich folgende Trennungsmethode der Basen (Heintz, *A.* 138, 319): Das Gemenge der flüchtigen Basen wird an Salzsäure gebunden und die concentrirte Lösung der Hydrochloride mit einer conc. Lösung von Kaliumnitrit destillirt. Es geht **Nitrosodiäthylin** über, das man, wie angegeben, auf Diäthylamin verarbeitet. Der Rückstand der Destillation liefert beim Kochen mit Aetzkali reines Triäthylamin.

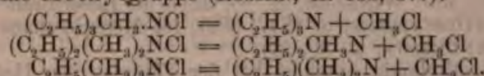
Ein Verfahren von allgemeinster Anwendbarkeit zur Bestimmung der Substitution im Ammoniak besteht in dem Behandeln der Basen mit **Jodmethyl**, welches leichter als Jodäthyl einwirkt (Hofmann). Man digerirt gleiche Moleküle der Base und Jodmethyl, zerlegt das gebildete Jodür durch Aetzkali, lässt auf das Produkt wieder Jodmethyl einwirken und das so fort, bis man ein durch Kali nicht mehr zerlegbares Jodür erhält. Hat man in dieser Weise **dreimal** Methyl einführen können, so lag eine **Amidbase** vor u. s. w. Bei Basen mit höchstens 3 Atomen Kohlenstoff ist hierdurch

die Constitution derselben erschlossen (s. S. 163). Bei den höheren Homologen wächst natürlich die Zahl der Isomeren und damit die Schwierigkeit der Erforschung ihrer Constitution. So giebt es 8 Basen $C_4H_{11}N$: 1 Nitrilbase, 3 Imid- und 4 Amidbasen. Nach der Bestimmung des typischen Wasserstoffes in denselben bleibt noch die Ermittelung der Natur des Alkyls übrig. Es fehlt zur Zeit an einer allgemeinen Methode, welche es gestattet, die Radikale einzeln zu isoliren. Vielleicht eignet sich zu diesem Zweck der Jodwasserstoff. BERTHELOT (*J.* 1867, 347) erhielt beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylamin mit überschüssiger Jodwasserstofflösung (spec. Gew. = 2,0) auf 280° Methan oder Aethan, neben Ammoniak. Augenscheinlich verläuft die Reaktion in zwei Stadien: 1) $CH_3.NH_2 + HJ = CH_3.J + NH_3$; — 2) $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$. — Für die Spaltung der Amidbasen eignet sich salpetrige Säure (siehe oben). — In hoher Temperatur zersetzen sich nicht blos die Haloïdsalze der Ammonium-, sondern auch die der übrigen Basen (HOFMANN, *J.* 1860, 343):



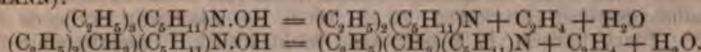
$$(C_2H_5)_3N.HCl = C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2NH$$
$$(C_2H_5)_2NH.HCl = C_2H_5Cl + C_2H_5NH_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Haloïdsalze gemischter, methylhaltiger Ammoniumbasen verlieren bei der trocknen Destillation eine Methylgruppe (LOSSEN, *A.* 181, 377):



$$(C_2H_5)_3CH_3.NCl = (C_2H_5)_3N + CH_3Cl$$
$$(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2CH_3N + CH_3Cl$$
$$C_2H_5(CH_3)_3NCl = (C_2H_5)(CH_3)_2N + CH_3Cl.$$

Die freien, äthylhaltigen Ammoniumbasen scheiden dagegen eine Aethylgruppe aus (HOFMANN):



$$(C_2H_5)_3(C_5H_{11})N.OH = (C_2H_5)_2(C_5H_{11})N + C_2H_4 + H_2O$$
$$(C_2H_5)_2(CH_3)(C_5H_{11})N.OH = (C_2H_5)(CH_3)(C_5H_{11})N + C_2H_4 + H_2O.$$

Die Jodide der Ammoniumbasen verbinden sich direkt mit Jod zu Tri- und Pentajodiden (WELTZIEN, *A.* 86, 292; 91, 33).

1. Methylamin $CH_3.NH_2$. — *Vorkommen.* Im rohen Holzgeist (COMMAILLE, *J.* 1873, 686), neben Di- und Trimethylamin (VINCENT, *A. ch.* [5] 1, 444), im thierischen Oele (durch trockne Destillation der Knochen bereitet. ANDERSON, *A.* 88, 44); — in der Häringslake (TOLLENS, *Z.* 1866, 516); — in Kraut von Mercurialis annua oder M. perennis (REICHARDT, *J.* 1863, 457; *Z.* 1868, 734. — SCHMIDT, *A.* 193, 73).

Bildung. Aus Blausäure, Zink und Schwefelsäure (MENDIUS), oder beim Ueberleiten von wasserfreier Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz, das auf 110° erhitzt ist (DEBUS, *A.* 128, 200); — beim Erhitzen von Holzgeist mit Salmiak auf 300° (BERTHELOT, *J.* 1852, 551). Erhitzt man Salmiak mit der 6fachen Menge Holzgeist auf 285°, so entstehen Trimethylamin und Tetramethyliumchlorür (WEITH, *B.* 8, 458). Noch leichter erfolgt die Reaktion, wenn dem Gemenge etwas Salzsäure zugesetzt wird (GIRARD, *Bl.* 24, 121). — Beim Erhitzen von Morphin, Codeïn, Narcotin, Kreatin, Sarkosin mit festem Aetzkali, oder von Glycin (Amidoessigsäure) mit Baryumoxyd: $NH_2.CH_2.CO_2H = NH_2.CH_3 + CO_2$. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Caffeïn oder Theobromin. — *Darstellung.* Aus Chlorpikrin (GEISSE, *A.* 128, 282) mit Zinn und Salzsäure (WALLACH, *A.* 184, 51); durch Kochen von Cyan- oder cyanursaurem Methyl mit Kali (WÜRTZ, *A.* 71, 330; 76, 318); aus salpetersaurem Methyl und Ammoniak (LEA, *J.* 1862, 327).

Stark ammoniakalisch riechendes Gas, wird etwas unter 0° flüssig. Leicht entzündlich, brennt mit gelber Flamme. Entzündet man eine wässrige Lösung von Methylamin, so hält der Rückstand Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). 1 Vol. Wasser löst bei 12,5° 1150 Vol. und bei 25° 959 Vol. Methylamin. Diese Lösung reagirt wie Ammoniaklösung: sie bildet mit Salzsäure Nebel, sie fällt die Lösungen der Metallsalze, bildet mit salzsaurem Platinchlorid ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, verbindet sich mit Platinchlorür zu einer grünen Verbindung ($PtCl_2.2CH_3NH_2$, — dem „grünen Salz" von MAGNUS entsprechend). — Verhalten des Methylamins: LEA, (*J.* 1862, 327). Die Salze des Methylamins sind meist sehr löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 320. $CH_3.NH_2.HCl$. Große, zerfließliche Blätter. — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe hexagonale Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 1,97—2,14 Thle. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT). — $CH_3NH_2HCl.AuCl_3 + H_2O$. Säulen, leicht löslich in Wasser (SCH.). — $CH_3.NH_2.HBr$. Blätter. — $CH_3NH_2.HNO_3$. Zerfließliche, geradrhombische Prismen. — $(CH_3.NH_2)_2.H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol (SCH.). — $N(CH_3)H_3.SO_4.CH_3$. Nadeln oder Schuppen, in Wasser äußerst löslich (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701). — $(CH_3NH_2)_2.H_2CO_3$. Krystalle. — $(CH_3NH_2.HCl)_2.PdCl_2$; — $2(CH_3.NH_2).PdCl_2 + H_2O$ (?) (LEA). — $2(CH_3.NH_2).PtCl_2$. Unlösliches, grünes Pulver; liefert beim Erhitzen mit Methylamin das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer lösliche Salz $4(CH_3.NH_2).PtCl_2$ (WÜRTZ).

Dichlormethylamin $CH_3.NCl_2$. — *Darstellung.* Wie Dichloräthylamin (Köhler, *B.* 12, 771).

Goldgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 59—60°. Reizt stark zu Thränen. Wird von warmem Wasser nicht zersetzt.

Dijodmethylamin $CH_3.NJ_2$ entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Methylaminlösung. Es ist granatroth und zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion (Wurtz).

Dimethylamin $(CH_3)_2NH$. Bei der Destillation von saurem schwefligsauren Aldehydammoniak mit Aetzkalk entsteht eine kleine Menge Dimethylamin (Petersen, *A.* 102, 317). Am leichtesten gewinnt man die Base durch Kochen von 2 Thl. salzsaurem Nitrosodimethylanilin $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$ mit 90 Thl. Wasser und 10 Thl. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) (Baeyer, Caro, *B.* 7, 964): $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2NH + C_6H_4(NO)(OH)$ (Nitrosophenol). Bei 8—9° siedende Flüssigkeit. Reaktionen des Dimethylamins: Vincent, *Bl.* 33, 156.

Trimethylamin $(CH_3)_3.N$. — *Vorkommen.* In den Blättern von Chenopodium vulvaria (Dessaignes, *J.* 1851, 481), in den Blüthen von Crataegus Oxyacantha (Wicke, *A.* 91, 121), im Mutterkorn (Secale cornutum [Walz, *J.* 1852, 552]), in der Häringslake (Wertheim, *J.* 1851, 480; Winkler, *A.* 93, 321), im Leberthran (?—Winkler, *J.* 1852, 553), im Kalbsblut (Dessaignes, *J.* 1857, 382), im Menschenharn (Dessaignes, *A.* 100, 218), im Thieröle (Anderson, *A.* 80, 51).

Bildung. Trimethylamin entsteht bei der Fäulniss von Hefe und Mehl. Bei der trocknen Destillation von Rübenmelasse wird viel $(CH_3)_3N$ gebildet (Vincent, *Bl.* 27, 150). — *Darstellung.* Man reinigt das käufliche Trimethylamin (aus Melassenschlempe) durch Darstellung des Platindoppelsalzes (Eisenberg, *B.* 13, 1669). — Fischartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 9,3°. Stark basisch, in Wasser sehr leicht löslich. Trimethylamin im Wasserstoffstrome durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Dimethyl-Dimethylenamin $(CH_2)_2(CH_3)_2N_2$, Ammoniak, Cyan u. s. w. (Romeny, *B.* 11, 835). Trimethylamin verbindet sich mit CS_2 zu $N(CH_3)_3.CS_2$. Reaktionen des Trimethylamin: Vincent, *Bl.* 27, 194.

Salzsaures Trimethylamin zerfällt bei 285° in Methylaminsalz, Trimethylamin und Chlormethyl. $3N(CH_3)_3.HCl = N(CH_3)H_2.HCl + 2N(CH_3)_3 + 2CH_3Cl$ — Bei 300° tritt freies Ammoniak auf, und bei 305° wird noch mehr NH_3 und CH_3Cl gebildet (Darstellung von Chlormethyl (Vincent, *Bl.* 30, 187). — Bromwasserstoffsaures (und ebenso jodwasserstoffsaures) Trimethylamin zerfällt bei 300° in CH_3Br, NH_3, $N(CH_3)_3$ und $N(CH_3)_4Br$. — $(N[CH_3]_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Oktaëder. — 100 ccm kochenden absoluten Alkohols lösen 0,0293 g Salz (Eisenberg). — $(N[CH_3]_3H).Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Dem Kalium gleiche Krystalle. Schmelzp.: 100° (Reckenschuss, *A.* 83, 343).

Tetramethyliumjodür $(CH_3)_4NJ$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf Jodmethyl. Da es in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, so wird es (durch Umkrystallisiren aus Wasser) leicht rein erhalten. Quadratische Prismen. Spec. Gew. = 1,829 (Owens); 1,841 (Schröder, *B.* 12, 562). Giebt mit Silberoxyd das freie Tetramethyliumhydrat $(CH_3)_4N(OH)$.

Feine krystallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, stark alkalisch reagirt und bei der Destillation in Holzgeist und Trimethylamin zerfällt: $(CH_3)_4N(OH) = CH_3.OH + (CH_3)_3N$.

$([CH_3]_4N.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Oktaëder. — $(CH_3)_4NJ.HgJ_2$ (Risse, *A.* 107, 223); — $2(CH_3)_4NJ.3HgJ_2$ (Risse). — $(CH_3)_4NJ_3$. Dunkelviolette, rhombische Krystalle (Weltzien, *A.* 99, 1). — $(CH_3)_4NJ_5$. Dunkelgrüngraue, metallglänzende, monokline Krystalle. Ammoniak wirkt auf sie ein unter Bildung von $(CH_3)_4NJ_3.NHJ_2$, einem dunkelgrünen oder braunschwarzen Körper, der bei starkem Reiben explodirt (Stahlshmidt, *J.* 1863, 403). — Jodmethyl wirkt auf Jodstickstoff NJ_3 ein. Setzt man dem Gemenge Ammoniak zu, so erhält man das Pentajodid $(CH_3)_4NJ_5$ und die Verbindung $(CH_3)_4NJ + 2CHJ_3$ in rothen Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelbe Nadeln übergehen. $2NJ_3 + 9CH_3J = 2(CH_3)_4NJ_5 + 2HJ + CHJ_3$; — $2NJ_3 + 3CH_3J = 3CHJ_3 + 2NH_3$. Die Verbindung entsteht auch direkt aus Jodoform und Tetramethyliumjodür. Sie ist in Wasser unlöslich und wird beim Kochen damit in ihre Bestandtheile zerlegt. — $(CH_3)_4Cl.JCl_3$. Gelb, entsteht aus $(CH_3)_4N.JO_3$ und HCl (Weltzien). Leitet man Chlor in eine Lösung von $(CH_3)_4NJ$, so entsteht erst das Pentajodid, dann aber gelbes $(CH_3)_4NCl.JCl_2$, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser farblose, quadratische Plättchen von $(CH_3)_4NCl.JCl$ bildet. — $4[(CH_3)_4N.Cy].FeCy_2 + 13H_2O$. Gelbe hexagonale Tafeln (Barth, *B.* 8, 1484). — Das Pikrat des Trimethyliums schmilzt bei 312—313° (Lossen, *A.* 181, 374).

Jodomethyltrimethyliumjodür $CH_2JN(CH_3)_3J$. — *Bildung.* Aus Methylenjodür CH_2J_2 und Trimethylamin (Hofmann, *J.* 1859, 376). — Nadeln; wird von NH_3 oder $N(CH_3)_3$ nicht verändert. Silberoxyd erzeugt die Base $CH_2J.N(CH_3)_3.OH$, welche beim Kochen mit überschüssigem Ag_2O in $CH_2(OH)N(CH_3)_3.OH$ übergeht.

$[CH_2J.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Tafeln.

Methylhydroxylamin $CH_3NH.(OH)$. — *Bildung.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem Methyl und Salzsäure. — $CH_3(HO)NH.HCl$. Prismen. — $2(CH_3.OH.NH.HCl)PtCl_4$. Orangerothe Prismen oder Tafeln (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 225).

2. Aethylamin $C_2H_5.NH_2$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak auf 300—400° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 38, 63; WEITH, *B.* 8, 458); — bei der trocknen Destillation von Alanin (α-Amidopropionsäure — LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 101, 297); — Jodäthyl und weifser Präcipitat $NHgH_2Cl$ liefern die ganze Reihe der Aethylbasen (SONNENSCHEIN, *A.* 101, 20). Aus äthylschwefelsaurem Kalium (oder Baryum) und alkoholischem NH_3 bei 120° (ERLENMEYER, CARL, *J.* 1875, 617; vergl. KÖHLER, *B.* 11, 1926). Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat wird etwas Aethylamin gebildet (KÖHLER, *B.* 11, 2093). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Vol. Salpeteräther $C_2H_5.NO_3$ mit 3 Vol. alkoholischem Ammoniak 12 Stunden lang auf 100°. Die freien Basen werden vom Ammoniak durch Neutralisiren mit Schwefelsäure (oder Salzsäure — HEINTZ, *A.* 127, 43) und Ausziehen mit Alkohol getrennt. Man zerlegt die Sulfate mit Aetznatron und bindet die Basen an Pikrinsäure. Erst krystallisirt das Pikrat des Triäthylamins in gelben Nadeln, hierauf dasjenige des Aethylamins in kurzen, braunen Prismen. Beide Pikrate sind in kaltem Wasser wenig löslich. Zuletzt schiefst das in Wasser sehr leicht lösliche Pikrat des Diäthylamins an (LEA, *J.* 1861, 493). — Das bei der Chloralbereitung als Nebenprodukt gewonnene Chloräthyl wird mit dem dreifachen Vol. Alkohol von 95%, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, 1 Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Man filtrirt vom Salmiak ab, destillirt das freie Ammoniak und den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Natron. In den erhaltenen Basen wiegt das Diäthylamin vor (HOFMANN, *B.* 3, 109, 776). — Gleiche Volume C_2H_5J starker Alkohol und Ammoniak werden ½ Stunde lang auf 100° erhitzt. Das freie Ammoniak wird abdestillirt, der Rückstand mit Natron zerlegt, die freien Basen in Schwefelsäure aufgefangen und die Sulfate durch Alkohol getrennt. Zur alkoholischen Lösung giebt man eine zur Abscheidung von $^9/_{10}$ der vorhandenen Basen genügende Menge Kali (WANKLYN, CHAPMAN, *Z.* 1866, 749).

Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 18,7°; spec. Gew. = 0,6964 bei 8°. Brennbar. Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss, wird aber aus der wässrigen Lösung durch festes Kali ölig abgeschieden (WALLACH). Treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt Metalloxyde. Die Niederschläge von Kupferoxyd- und Thonerdehydrat lösen sich im überschüssigen Aethylamin (Trennung von Al_2O_3 und Fe_2O_3). — Das salzsaure Salz zerfällt bei der trocknen Destillation in Mono- und Diäthylamin, NH_3, C_2H_4 und C_2H_5Cl (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1508). — Chromsäurelösung oxydirt das Aethylamin zu Aldehyd und Stickstoff (CARSTANJEN).

Reaktionen des Aethylamins: E. MEYER, *J.* 1856, 520; LEA, *J.* 1862, 330; — Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 329. $C_2H_5NH_2.HCl$. Zerfliefsliche Blätter; Schmelzp.: 76—80°; siedet bei 315—320° unter Zersetzung. In Alkohol löslich. Zerfällt oberhalb 270° in salzsaures Diäthylamin und NH_4Cl; gleichzeitig entstehen NH_3, C_2H_5Cl und C_2H_4 (FILETI, PICCINI, *J.* 1879, 402). — $(C_2H_5NH_2.HCl)_2.PdCl_2$ (RECKENSCHUSS, *A.* 83, 343). — $(C_2H_5NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, flache Rhomboëder (WELTZIEN, *A.* 93, 272); spec. Gew. = 2,255 bei 19° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $C_2H_5NH_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Prismen, in Wasser leicht löslich. — $C_2H_5NH_2.HCl.HgCy_2$. Blättchen (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 342). — $C_2H_5NH_2.HCl.HgCl_2$. Grofse, zerfliefsliche Krystallblätter (WÜRTZ; KÖHLER, *B.* 12, 2211, 2324). — $C_2H_5N_2.HgCl_2$. *Bildung:* Aus alkoholischem Sublimat und alkoholischem Aethylamin (KÖHLER, *B.* 12, 2323). — Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heifser, verdünnter Salzsäure. Giefst man wässrige Sublimatlösung in überschüssige, wässrige Aethylaminlösung, so fällt die Verbindung $2C_2H_5.NH_2 + HgCl_2 + 2HgO$ als weifser Niederschlag aus. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifser verdünnter Salzsäure (KÖHLER). — Beim Kochen von Aethylamin mit überschüssiger Sublimatlösung, scheidet sich ein gelbes Salz $ClHg.OHg.NH(C_2H_5)$ aus, während die in Blättchen krystallisirende Verbindung $ClHg.NH(C_2H_5)$ gelöst bleibt (KÖHLER, *B.* 12, 2208). — $(C_2H_5NH_2)_2.H_2SO_4$. Zerfliefslich, in Alkohol leicht löslich. — $(C_2H_5.NH_2H)Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Oktaëder, löslich in 6,89 Thl. Wasser bei 25°. — $C_2H_5.NH_3.MgPO_4 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, weit löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniaksalz (MEYER). — $C_2H_5.NH_2.MoO_3 + ½H_2O$ (MEYER). — $(C_2H_5NH_2)_2.H_2CO_3$ (WÜRTZ). — Aethylamin und $PdCl_2$: MÜLLER, *A.* 86, 366. — $2C_2H_5.NH_2.PtCl_2$. Rehfarbenes Pulver. Verbindet sich mit Aethylamin zu $4C_2H_5NH_2.PtCl_2 + 2H_2O$. Farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich; — $4C_2H_5NH_2.PtSO_4$. — Ebenso entsteht mit Ammoniak: $2C_2H_5NH_2.2NH_3.PtCl_2$. Nadeln (GORDON, *B.* 3, 174).

Dichloräthylamin $C_2H_5.NCl_2$. — *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in wässrige Aethylaminlösung (WÜRTZ). — *Darstellung.* Man destillirt salzsaures Aethylamin wieder-

holt mit Chlorkalklösung (TSCHERNIAK, *B.* 9, 146). — Höchst stechend riechendes Oel. Siedep.: 88—89° bei 762 mm; spec. Gew. = 1,2300 bei 15°. Unlöslich in Wasser und Säuren. Bildet mit Schwefelwasserstoff wieder Aethylamin (BAEYER, *A.* 107, 281): $C_2H_5.NCl_2 + 2H_2S = C_2H_5NH_2 + 2HCl + 2S$. Alkalien zersetzen es in Essigsäure und Ammoniak: $C_2H_5NCl_2 + 3KHO = C_2H_3KO_2 + 2KCl + NH_3 + H_2O$. Zinkäthyl bildet Triäthylamin. — Zerfällt bei längerem Aufbewahren in HCl, NH_3, $C_2H_5.NH_2$, $CHCl_3$, Acetonitril und Chloracetyl (KÖHLER, *B.* 12, 1870). Die völlig reine Substanz lässt sich unter Wasser unzersetzt aufbewahren (TSCHERNIAK, *B.* 12, 2129).

Ebenso entstehen Dijodäthylamin $C_2H_5NJ_2$, schwarzblaue Flüssigkeit, und $C_2H_5.NBr_2$ (W.).

Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$. — *Darstellung.* Man kocht schwefelsaures Nitrosodiäthylin mit sehr verdünnter Natronlauge (KOPP, *B.* 8, 622); aus rohem Chloräthyl s. Aethylamin. — Brennbare Flüssigkeit. — Siedep.: 57,5° (HOFMANN, *J.* 1861, 494). In Wasser sehr leicht löslich; starke Base. — Reaktionen: LEA, *J.* 1862, 331. — $[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline Krystalle.

Nitrosodiäthylin $(C_2H_5)_2N(NO)$ (GEUTHER, *A.* 128, 151; *J.* 1871, 695). — *Bildung.* Man destillirt die neutrale Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer concentrirten Lösung von Kalinitrit. — Gelbliches Oel, Dampfdichte = 3,36 (ber. = 3,53) (KNECHT, *B.* 10, 979). — Siedep.: 176,9° (cor.); spec. Gew. = 0,951 bei 17,5°. Zerfällt mit conc. HCl in Diäthylamin und salpetrige Säure: $(C_2H_5)_2N(NO) + HCl = (C_2H_5)_2NH + NOCl$. Alkoholisches Kali wirkt bei 140° ein und bildet NH_3 und $C_2H_5NH_2$. H_2S ist ohne Wirkung. Natriumamalgam bildet Stickoxydul und Diäthylamin.

Triäthylamin $(C_2H_5)_3N$ (HOFMANN, *A.* 73, 91). — *Darstellung.* Aus Salpeteräther (LEA, *J.* 1862, 331); durch Destillation von Teträthyliumhydrat. — Ammoniakalisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedepunkt: 89—89,5° bei 736,5 mm (BRÜHL, *A.* 200, 186). Leichter als Wasser. Starke Base. Beim starken Einkochen eines Triäthylaminsalzes mit Kaliumnitritlösung wird das Triäthylamin zerstört, unter Bildung von wenig Nitrosodiäthylin (GEUTHER, *Z.* 1866, 513). — $[(C_2H_5)_3NHCl]_2.PtCl_4$. Morgenrothe, in Wasser sehr leicht lösliche, rhombische Krystalle (H.).

Teträthyliumhydrat $(C_2H_5)_4N.OH$ (HOFMANN, *A.* 78, 261). — Aeufserst zerfliefsliche Nadeln, die begierig Kohlensäure anziehen. Stark alkalisch, verseift Fette, macht die Haut schlüpfrig, treibt Ammoniak aus, fällt Metalloxyde, giebt mit Zucker und Kupfervitriol eine blaue Lösung. Zerfällt bei der trocknen Destillation: $(C_2H_5)_4N(OH) = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$. Verbindet sich mit Jodäthyl wieder zu Teträthyliumjodür $(C_2H_5)_4N(OH) + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ + C_2H_5.OH$.

Salze: HOFMANN; CLASSEN, *J.* 1864, 420. $(C_2H_5)_4.N.ClJ$. Reguläre Krystalle (TILDEN, *Z.* 1866, 350). — $2(C_2H_5)_4NCl.5HgCl_2$. Blättchen (H.). — $2(C_2H_5)_4NCl.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $(C_2H_5)_4NCl.AuCl_3$. Citronengelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_2H_5)_4NBr_3$. Hellorangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Giebt mit einer alkolischen Jodlösung nach einiger Zeit einen Niederschlag des Trijodids. Verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Pentabromid (MARQUART, *B.* 3, 284). — $(C_2H_5)_4NJ$. Grofse Krystalle; leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Spec. Gew. = 1,559 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Wird aus der wässrigen Lösung durch Aetzkali gefällt; — $(C_2H_5)_4NJ_3$. Quadratische Prismen (WELTZIEN, *A.* 91, 33). — $(C_2H_5)_4NJ.HgJ_2$ (RISSE, *A.* 107, 223). — $2(C_2H_5)_4NJ.3HgJ_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf N_2Hg_3 (MÜLLER, *A.* 108, 6), NHg_2H_2Cl (SONNENSCHEIN, *A.* 101, 20); $3HgO.N_2HgH_4.2OH$ (GERRESHEIM, *A.* 195, 381). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 153—154° (G.) — $(C_2H_5)_4N(OH).3SnO_2$ und $(C_2H_5)_4N(OH).3\frac{1}{2}SnO_2$. Unlösliche Quadratoktaëder (CL.) — $(C_2H_5)_4NAsO_3$ (CL.). — $[(C_2H_5)_4N]_2SbO_4H$. — $[(C_2H_5)_4]_2CrO_4$. Amorph. — $[(C_2H_5)_4N]_2Cr_2O_7$. Säulen. — $(C_2H_5)_4N.HMoO_4$. — $(C_2H_5)_4N.HWoO_4$ (CL.) — Das Pikrat schmilzt bei 249—251° (LOSSEN, *A.* 181, 375).

Bromäthyltriäthyliumbromür $C_2H_4Br.N(C_2H_5)_3Br$. — *Bildung.* Aus Aethylenbromid und $N(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1859, 376). Geht beim Behandeln mit Ammoniak in das Bromid der Vinylbase $C_2H_3.N(C_2H_5)_3.Br$ über.

Aethylhydroxylamin $C_2H_5.(OH)NH$. — *Bildung.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem Aethyl $C_7H_5O.N(C_2H_5)(OC_2H_5)$ und Salzsäure. — Das salzsaure Salz $(C_2H_5)(OH)NH.HCl$ bildet schuppige Krystallblätter, die sich sehr leicht in absolutem Alkohol lösen. Reducirt Ag-, Hg-, Cu-Salze in alkalisch gemachten Lösungen. — $2[(C_2H_5).OH.NH.HCl]PtCl_4$. Prismatische Krystalle, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 223).

Aethyloxyäthylamin (Diäthylhydroxylamin?) $C_2H_5.(OC_2H_5)NH$ entsteht, neben Hydroxylamin, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpeteräther. Seine

Salze sind in Wasser und Alkohol löslicher, als die des Hydroxylamins. Die freie Base ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup, der stark alkalisch reagirt und sich mit den Wasserdämpfen schwer verflüchtigt. — $C_4H_{11}ON.HCl$. Syrup; — $2(C_4H_{11}ON.HCl).PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, in warmem absoluten Alkohol und Wasser leicht löslich. — $(C_4H_{11}NO)_2.SO_4$. Blättchen. — $(C_4H_{11}NO)H_3PO_4$. — $C_4H_{11}ON.H_2C_2O_4$. Prismen. — $(C_4H_{11}ON)_2.H_2C_2O_4$. Prismen (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 238).

Gemischte Basen. Methyltriäthyliumjodür $(C_2H_5)_3CH_3NJ$. — *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_3N$ und CH_3J. — In Wasser äufserst leicht löslich, daraus durch Kali fällbar. — $(C_2H_5)_3CH_3.NJ_3$ (MÜLLER, *A.* 108, 5). — Das Pikrat des Trimethyläthyliums schmilzt bei 267—268° (LOSSEN).

Jodmethyltriäthyliumjodür $CH_2J.N(C_2H_5)_3.J$. — *Bildung.* Aus Methylenjodür und alkoholischem $N(C_2H_5)_3$ bei 100° (LERMONTOW, *B.* 7, 1253). — Quadratische Tafeln. In H_2O sehr löslich, daraus durch Aetzkali fällbar. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatom ausgewechselt. Auch beim Kochen mit Ag_2O wird nur $CH_2J.N(C_2H_5)_3OH$ gebildet. — $[CH_2J.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, in H_2O ziemlich löslich.

Dimethyldiäthyliumjodür $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ$ entsteht sowohl aus Diäthylamin und Jodmethyl, wie aus Dimethylamin und Jodäthyl: I. $2(C_2H_5)_2NH + 2CH_3J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (C_2H_5)_2NH.HJ$; — II. $2(CH_3)_2NH + 2C_2H_5J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (CH_3)_2NH.HJ$. — Vom Platindoppelsalz lösen 100 Theile Wasser bei 15° — 1,025 Theile. Das Pikrat bildet lange, rhombische Nadeln, die bei 285° schmelzen. Das Chlorid zerfällt bei der trocknen Destillation: $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2CH_3N + CH_3Cl$ (MEYER, LECCO, *A.* 180, 177).

Methyldiäthylamin $(C_2H_5)_2CH_3N$. — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl$ oder bequemer von $(C_2H_5)_3CH_3N(OH)$ (MEYER, LECCO; — LOSSEN, *A.* 181, 379).

Trimethyläthyliumjodür $C_2H_5(CH_3)_3NJ$. — *Bildung.* Aus $(CH_3)_3N$ und C_2H_5J. — $(C_2H_5).(CH_3)_3NJ_3$. Blauviolette, rhombische Prismen. Schmelzp.: 64°. — $(C_2H_5)(CH_3)_3NJ_5$. Gelblichbraune, grünmetallglänzende, quadratische Blättchen; Schmelzp.: 68° (MÜLLER, *A.* 108, 1). — Das Pikrat des Trimethyläthyliums schmilzt bei 299—300° (LOSSEN).

Trimethylbromoäthyliumbromür $C_5H_{13}Br_2N = C_2H_4Br.N(CH_3)_3Br$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und $N(CH_3)_3$ bei 40—50° (HOFMANN, *J.* 1858, 338). — Nadeln; äufserst leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem absoluten Alkohol. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatom ausgewechselt. Durch Ag_2O (oder NH_3 — *J.* 1859, 376) wird alles Brom entzogen, und es entsteht die Vinylbase $C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$. — $(C_5H_{13}BrN.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder, in kaltem H_2O schwer löslich. — $(C_2H_4Br)N.(CH_3)_3J$ (BAEYER, *A.* 140, 312).

Trimethyljodäthyliumjodür $C_2H_4J.N(CH_3)_3.J$. — *Bildung.* Aus Bilineurin mit HJ und rothem Phosphor bei 120—150° (BAEYER, *A.* 140, 309). Ebenso, aber schwerer, aus Neurin und HJ (BAEYER, *A.* 142, 324). — Undeutliche Krystalle, schwer löslich in kaltem H_2O, leicht in heifsem. Durch Silbersalze wird ein Jodatom ausgewechselt. — $[C_2H_4J.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, in H_2O sehr schwer löslich. — Mit Ag_2O entsteht aus dem Jodür Trimethylvinyliumhydrat (= Neurin) $C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$.

3. Propylamine. 1. Normalpropylamin $C_3H_7.NH_2$. — *Bildung.* Aus Cyanäthyl, Zink und Salzsäure (MENDIUS, *A.* 121, 133; SIERSCH, *A.* 144, 137). — *Darstellung.* Aus cyansaurem Propyl und Kali (SILVA, *Z.* 1869, 638; LINNEMANN, *A.* 161, 44). Siedep.: 49°; spec. Gew. = 0,7283 bei 0°; = 0,7186 bei 20°. — $C_3H_7NH_2.HCl$ schmilzt bei 155—158°. — Von Chromsäure wird das Propylamin zu Propionsäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, *A.* 142, 176). Salpetrige Säure bildet Propylalkohol, Propylen und Isopropylalkohol (aus dem frei werdenden Propylen entstanden) (MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535). — $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse monokline Krystalle.

Nitrosodipropylamin $(C_3H_7)_2N(NO)$ entsteht neben Propylalkohol u. s. w. aus salzsaurem Propylamin und Silbernitrit. — Flüssig; Siedep.: 200—205°; spec. Gew. = 0,924 bei 14°, in Wasser schwer löslich (SIERSCH).

Tripropylamin $(C_3H_7)_3N$. Bei 144—146° siedende Flüssigkeit (RÖMER, *B.* 6, 1101).

Triäthylpropyliumjodür $C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$. Lange Nadeln (MENDIUS, *A.* 121, 136). $[C_3H_7(C_2H_5)_3NCl]_2.PtCl_4$. Dunkelorangerothe Oktaëder.

2. Isopropylamin (SIERSCH, *A.* 148, 263; GAUTIER, *A.* 149, 159). Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — Siedep.: 31,5° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,690 bei 18°. Salpetrige Säure bildet mit Isopropylamin Isopropylalkohol (SIERSCH; MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535). — $C_3H_7NH_2.HCl$. Sehr zerfliefs-

liche Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (G.). — $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, goldglänzende Schüppchen.

Diisopropylamin $(C_3H_7)_2NH$. — Siedep.: 83,5—84° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,722 bei 22° (Siersch). — $[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Rothgelbe Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Trichlorpropylamin $C_3H_4Cl_3.NH_2$. — *Bildung*. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitroallylendichlorid $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). — Unzersetzt siedende Flüsssigkeit. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättern; leicht löslich in Alkohol. Das Platindoppelsalz bildet dicke, rhombische Blättchen; in Wasser und Alkohol leicht löslich (Pinner, *A.* 179, 55).

4. Butylamine. Primäre. 1. Normalbutylamin $C_4H_9.NH_2$. — *Bildung*. Aus cyansaurem Butyl (Lieben, Rossi, *A.* 158, 172; Meyer, *B.* 10, 131). Aus Butyronitril (Linnemann, Zotta, *A.* 162, 3); aus Nitrobutan mit Sn und HCl (Züblin, *B.* 10, 2083). — Siedep.: 75,5 bei 740 mm; spec. Gew. = 0,7553 bei 0° (L., R.); 0,7401 bei 20° (L., Z.); 0,7333 bei 26° (L., R.). Reducirt leicht alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen (Züblin). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — $(C_4H_9NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Krystallblätter, schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibutylamin $(C_4H_9)_2NH$. Siedep.: 160° (Lieben, Rossi). — Giebt mit salpetriger Säure normalen und secundären Butylalkohol, neben Normalbutylen (Meyer, *B.* 10, 130). — $[(C_4H_9)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodibutylamin $(C_4H_9)_2.N.NO$. Siedep.: 234—237° (cor.) (Meyer, *B.* 10, 132).

Tributylamin $(C_4H_9)_3N$. Siedep.: 211—215° (cor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,791 bei 0°; = 0,7782 bei 20°; = 0,7677 bei 40° (Lieben, Rossi, *A.* 165, 115).

Tetrabutyliumjodür $(C_4H_9)_4NJ$. Blättchen (L., R., *A.* 165, 113).

2. Isobutylamin. Siedep.: 65,5° (Hughes, Römer, *B.* 7, 511); spec. Gew. = 0,7357 bei 15° (Linnemann, *A.* 162, 23). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — $C_4H_9NH_2.HCl$. Schmelzp.: 160°; 1 Thl. löst sich in 0,75 Thl. Wasser bei 15°

Petinin $C_4H_{11}N$ = Isobutylamin? — *Bildung*. Bei der trocknen Destillation der Knochen. — Siedep.: 70,5° (Anderson, *A.* 70, 32; 80, 53). Entsteht auch, neben Amylamin, bei der Destillation von Wolle mit Kali (?) (Williams, *A.* 109, 127).

Diisobutylamin $(C_4H_9)_2NH$. Siedep.: 135—137° (Ladenburg, *B.* 12, 949). — Das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_8H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe, rechtwinklige Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodiisobutylamin $(C_4H_9)_2N(NO)$. Unangenehm riechendes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 213—216°. Erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon unter 0°. Geht beim Behandeln mit Salzsäuregas bei 110° in Diisobutylamin über (Ladenburg).

Triisobutylamin $(C_4H_9)_3N$. Siedep.: 177—180° (Reimer, *B.* 3, 757); 184—186°; spec. Gew. = 0,785 bei 21° (Sachtleben, *B.* 11, 733). Nicht mischbar mit Wasser. Die Salze mit HCl, HNO_3 und H_2SO_4 sind schwer krystallisirbar und äufserst löslich. Giebt mit Bromisobutyl keine Ammoniumbase, sondern: $(C_4H_9)_3N + C_4H_9Br = (C_4H_9)_3NHBr + C_4H_8$ (Reimer). — $[(C_4H_9)_3N.HCl]_2.PtCl_4$ Orangerothe Blätter, in heifsem Wasser ziemlich löslich. — $(C_4H_9)_3N.HCl.AuCl_3$. Amorpher, hellgelber Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (S.; vergl. Ladenburg, *B.* 12, 950). — $(C_4H_9)_4N.J$ (?) (S.).

Secundär-Butylamin $C_4H_9.NH_2$. Siedep.: 63° (Reymann, *B.* 7, 1289; Hofmann, *B.* 7, 512). — $(C_4H_9NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Leicht lösliche goldgelbe Blätter (R.).

Tertiär-Butylamin (Trimethylcarbinamin) $C_4H_9.NH_2$. — *Bildung*. Aus cyansaurem Isobutyl und Kali (Linnemann, *A.* 162, 19), neben Isobutylamin (Hofmann, *B.* 7, 513; Brauner, *A.* 192, 65). Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Trimethylessigsäure (aus Trimethylcarbinoljodür und $HgCy_2$) gewonnen (Rudnew, *Ж.* 11, 163). — Flüssig. Siedep.: 45,2° (i. D.) bei 760 mm (R.). Spec. Gew. = 0,7137 bei 0°; = 0,7054 bei 8°; = 0,6931 bei 15° (R.).

$C_4H_{11}N.HCl$. Ziemlich grofse Tafeln (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzp.: 270—280° (B.). — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (B.). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Wasser. — $C_4H_{11}N.HJ$. Aeufserst löslich in Alkohol (R.). — $C_4H_{11}N.HNO_3$. Sehr lösliche Prismen (R.). — Das neutrale Sulfat verliert beim Verdunsten einen Theil der Base und geht in saures Sulfat über.

Ditrimethylcarbinamin $(C_4H_9)_2.NH$. — *Bildung*. Aus Trimethylcarbinoljodür und Trimethylcarbinamin, bei höchstens 50°, entsteht das Jodür der secundären Base. Erwärmt man das Gemisch auf 70° oder darüber, so erhält man nur Isobutylen und jodwasserstoffsaures Trimethylcarbinamin (Rudnew).

Das Jodür $(C_4H_9)_2NH.HJ$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung nicht durch Aether gefällt. Versetzt man es mit Kali, oder wird es mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Trimethylcarbinamin $C_4H_9NH_2$ (und Isobutylen?)

5. Amylamine. Primäre. Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$. — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 105, 335), oder von Leucin (SCHWANERT, *A.* 102, 225); aus isoamylschwefelsaurem Kalk und alkoholischem Ammoniak bei 250° (BERTHELOT, *A.* 87, 372). Durch Destillation von Horn mit Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* 101, 296). — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,7503 bei 18° (WÜRTZ, *A.* 76, 334). Wird von Chromsäure zu Isovaleriansäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, *A.* 144, 177). — $C_5H_{11}NH_2$. HCl. Schuppen (W.); — $(C_5H_{11}NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (W.).

Diisoamylamin $(C_5H_{11})_2NH$. Siedep.: 178—180°; spec. Gew. = 0,7825 bei 0° (SILVA, *Z.* 1867, 457); Siedep.: 185—187° (BELL, *B.* 10, 1867); 187° (CUSTER, *B.* 12, 1333). — $(C_5H_{11})_2NH.HCl$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (HOFMANN, *A.* 79, 21); — $[(C_5H_{11})_2NH.HCl]_2.PtCl_4$ (H.; C.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (S.).

Triisoamylamin $(C_5H_{11})_3N$. Siedep.: 257° (HOFMANN, *A.* 79, 22); 205° (SILVA, *Z.* 1867, 458). — $(C_5H_{11})_3N.HCl$. Perlmutterglänzende Krystallmasse (H.). — $[(C_5H_{11})_3.N.HCl]_2.PtCl_4$. Rhombische Prismen (S.).

Tetraisoamyliumjodür $(C_5H_{11})_4NJ$ (HOFMANN, *A.* 79, 24). Fettartige Blättchen, wenig löslich in Wasser. Monokline Krystalle (LANG, *J.* 1867, 491). — Die freie Base ist ölig, bildet aber ein krystallisirtes Hydrat. — $[(C_5H_{11})_4NCl]_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — Krystallform verschiedener Salze des Tetraisoamyliumhydrates: LANG.

Trimethylisoamyliumtrijodür $(C_5H_{11})(CH_3)_3NJ_3$. Rhombische Prismen, Schmelzp.: 80° (MÜLLER, *A.* 108, 4). — $(C_5H_{11})(CH_3)_3NCl$. Zerfließlich. Das Platindoppelsalz krystallisirt tafelförmig (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 805).

Triäthylisoamyliumjodür $(C_5H_{11})(C_2H_5)_3NJ$ (HOFMANN, *A.* 78, 279). — $2[C_5H_{11}(C_2H_5)_3NCl].PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Die freie Base zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung $C_5H_{11}(C_2H_5)_3N.OH = (C_5H_{11})(C_2H_5)_2N + C_2H_4 + H_2O$ in Aethylen und Isodiäthylamylamin $C_5H_{11}(C_2H_5)_2N$. — Diäthylisoamylamin siedet bei 154°. — $2[C_5H_{11}(C_2H_5)_2NHCl].PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Methyldiäthylisoamyliumjodür $C_5H_{11}(C_2H_5)_2CH_3NJ$. — *Bildung.* Aus Diäthylisoamylamin und Jodmethyl (HOFMANN, *A.* 78, 283). — $2(C_{10}H_{24}NCl).PtCl_4$. — Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Aethylen, Wasser und Methyläthylisoamylamin $C_5H_{11}.C_2H_5.CH_3.N$, welches bei 135° siedet (HOFMANN). — $2(C_8H_{19}N.HCl).PtCl_4$. Nadeln.

Tertiär-Amylamin (Dimethyläthylcarbinamin) $(CH_3)_2(C_2H_5).C.NH_2$. — *Bildung.* Aus Pseudoamylharnstoff und Kali (WÜRTZ, *Z.* 1867, 38). Entsteht, neben Dimethyläthylessigsäurenitril, bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodür auf Kalium-Quecksilbercyanür (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 60). Bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodür auf Silbercyanat und Zerlegen des Cyansäureäthers mit conc. HCl im Rohr (RUDNEW, *Ж.* 11, 171). — Flüssig. Siedep.: 77,5—78° (i. D.) bei 757,7 mm von 0° (R.). Spec. Gew. = 0,7611 bei 0°; = 0,7475 bei 15,5° (R.).

$C_5H_{13}N.HCl$. Oktaëder. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.).

Mit Brom entsteht Bromamylamin $C_5H_{12}BrN$, das sich nur mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt (W.). —

Butylamylamin (mit tertiären Radikalen). $C_9H_{21}N = C(CH_3)_3.NH(C.[CH_3]_2C_2H_5)$. — *Bildung.* Trimethylcarbinamin und tertiäres Amyljodür verbinden sich bei längerem Stehen in der Kälte zu dem Jodür $C_4H_9.(C_5H_{11})NH.HJ$. Das Jodür ist unbeständig, zersetzt sich beim Aufbewahren und zerfällt schon beim Auflösen in Wasser, unter Abscheidung von Trimethylcarbinamin (RUDNEW).

Cespitin $C_5H_{13}N$. — *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (FRITZSCHE, *J.* 1868, 402). — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von irischem Torf, neben Pyridinbasen (CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 358). — Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbares Oel. Siedep.: 95°. Giebt mit Jodäthyl amorphes $C_5H_{13}N.C_2H_5J$. — Nitrilbase und daher Dimethylpropyl- (oder Isopropyl)-amin (?).

6. Hexylamine. a) Normalhexylamin $C_6H_{13}.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Petroleum-) Hexylchlorür und Ammoniak. — Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 0,768 bei 17° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527). — $C_6H_{13}NH_2.HCl$. Blättchen. — $2(C_6H_{13}NH_2HCl).PtCl_4$. Schuppen.

Dihexylamin $(C_6H_{13})_2NH$. — Siedep.: 190—195°. Entsteht neben Hexylamin (P., C.).

Trihexylamin $(C_6H_{13})_3N$. — *Bildung.* Aus Chlorhexyl und NH_3; — bei der Destillation von Oenantholammoniumdisulfit mit Kalk (PETERSEN, *A.* 101, 310; 102, 312). — Siedep.: 260°. — $C_{18}H_{39}N.HCl$. — $2(C_{18}H_{39}NHCl).PtCl_4$. Glänzende Blättchen. — Verbindet sich mit Jodäthyl zu flüssigem Aethyltrihexyliumjodür $(C_6H_{13})_3C_2H_5NJ$.

b) Isohexylamin $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (ROSSI, *A.* 133, 181). — $2(C_6H_{15}N.HCl.)PtCl_4$. Schuppen.

c) β-Hexylamin $[CH_3.C_4H_9]CH.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Mannit)-Hexyljodür. — Siedep.: 116° (i. D.); spec. Gew. = 0,7638 (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). — $2(C_6H_{16}NCl)PtCl_4$. Leicht lösliche, goldgelbe Blättchen.

d) Methyldiäthylcarbinolamin $(C_2H_5)_2C(CH_3).NH_2$ entsteht aus dem Isocyanür $(C_2H_5)_2C.(CH_3).NC$ und Salzsäure. — Siedep.: 108—110° (SCHDANOW, *A.* 185, 123).

7. Heptylamine. Normalheptylamin $C_7H_{15}.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Petroleum-) Heptylchlorid und NH_3. — Siedep.: 145—147° (SCHORLEMMER, *A.* 127, 318; — CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 528). — $2(C_7H_{17}N.HCl)PtCl_4$. Schuppen.

8. Octylamine. Normaloctylamin $C_8H_{17}.NH_2$. — *Bildung.* Aus Octyljodid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (RENESSE, *A.* 166, 85); aus Nitrooctan mit Eisenfeile und Eisessig (EICHLER, *B.* 12, 1885). — Siedep.: 185—187° (E.). Zieht an der Luft CO_2 an. — $C_8H_{19}N.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.); — $(C_8H_{19}NHCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dioctylamin $(C_8H_{17})_2NH$. — *Bildung.* Entsteht, neben Octylamin, aus $C_8H_{17}J$ und NH_3 (RENESSE). — $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Schuppen (aus Alkohol).

Secundäroctylamin $C_8H_{17}.NH_2 = (CH_3.C_6H_{13})CH.NH_2$. — *Bildung.* Aus secundärem Octyljodür (aus Ricinusöl) und NH_3. — Siedep.: 165° (JAHN, *B.* 8, 805; SQUIRE, *A.* 92, 400); BOUIS (*J.* 1855, 526) giebt den Siedepunkt 175°, CAHOURS (*A.* 92, 399) — 172—175°. Spec. Gew. = 0,786. — $2(C_8H_{17}NH_2HCl).PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (S.; B.); — $C_8H_{19}NCl.AuCl_3$. Blättchen (B.). — Salze: CAHOURS.

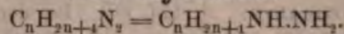
Aus (Petroleum-)Octylchlorür und Ammoniak soll (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529) dasselbe Octylamin (Siedep.: 168—172°) entstehen.

9. Nonylamin $C_9H_{19}.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Petroleum-)$C_9H_{19}Cl$ und NH_3. — Siedep.: 190—192° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

10. Tricetylamin $(C_{16}H_{33})_3N$. — *Bildung.* Aus $C_{16}H_{33}J$ und NH_3. — Nadeln. Schmelzp.: 39° (FRIDAU, *A.* 83, 25). — $2(C_{48}H_{100}NCl)PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

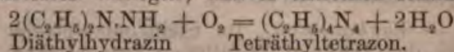
11. Dimyricylamin $(C_{30}H_{61})_2NH$. Krystallinisch; Schmelzp.: 78° (PIEVERLING, *A.* 183, 351).

XII. Hydrazine.



$$C_nH_{2n+4}N_2 = C_nH_{2n+1}NH.NH_2.$$

Die Hydrazine entstehen bei der Reduktion der Nitrosoamine mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (FISCHER, *A.* 199, 281). $(CH_3)_2N(NO) + H_4 = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O$. — Es sind leicht flüchtige Oele, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Sie verbinden sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure, doch sind die einfach-sauren Salze beständiger. — Die Hydrazine werden durch HgO u. s. w. leicht oxydirt; sie sind im Allgemeinen beständiger als die Hydrazine der aromatischen Reihe. Die primären Hydrazine verhalten sich gegen Alkoholjodüre, Säurechloride, zusammengesetzte Aether u. s. w., wie primäre Alkoholbasen. Von salpetriger Säure werden sie zerstört. Die secundären Hydrazine reduciren FEHLING'sche Lösung nur beim Erwärmen, unter Gasentwickelung. Schüttelt man ihre wässrigen Lösungen mit HgO, so wird ihnen direkt Wasserstoff entzogen, und es entstehen condensirte Stickstoffderivate.



$$2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O_2 = (C_2H_5)_4N_4 + 2H_2O$$

Diäthylhydrazin — Tetrāthyltetrazon.

Das (unsymmetrische) Diäthylhydrazin verhält sich gegen C_2H_5J wie eine tertiäre Base; es liefert damit ein nicht durch KHO, sondern nur durch Ag_2O zerlegbares Jodür $(C_2H_5)_3N(NH_2.J)$.

1. Dimethylhydrazin $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2.N.NH_2$. Leicht flüchtiges Oel von ammoniakalischem Geruch. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Halogensalze sind unzersetzt flüchtig (FISCHER, *B.* 8, 1587). Das salzsaure Salz ist in Alkohol leicht löslich. — $(C_2H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

2. Aethylhydrazin $C_2H_8N_2 = C_2H_5NH.NH_2$. *Darstellung.* Man reducirt Nitrosodiäthylharnstoff $NC_2H_5H.CO.N(NO)C_2H_5$ mit Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinharnstoff $N(C_2H_5)H.CO.N(NH_2).C_2H_5$, indem je 30 g des Nitrosoharnstoffes in 180 g Alkohol gelöst und dazu 120—150 g Zinkstaub gegeben werden. Die stets auf 8—12° gehaltene Flüssigkeit wird allmählich mit 60—70 g Eisessig und dann mit kohlensäurefreier, höchst conc. Natronlauge in großem Ueberschuss versetzt. Die entstandene alkoholische Schicht wird abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdampft den Aether und digerirt den Rückstand mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein Gemenge von salzsaurem Diäthylharnstoff und salzsaurem Aethylhydrazinharnstoff, das man mit dem 3—4fachen Volumen rauchender Salzsäure 10—15 Stunden lang kocht. Dann kühlt man die Lösung mit Eis ab und leitet Salzsäuregas ein, wodurch nur salzsaures Aethylhydrazin gefällt wird. Man zerlegt dasselbe durch höchst conc. Kalilauge und festes Aetzkali, entwässert die Base über Kalistücke und destillirt über Baryumoxyd (FISCHER, *A.* 199, 287).

Aetherisch, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Siedep.: 99,5° bei 709 mm. Aeußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bildet an feuchter Luft dicke, weiße Nebel. Stark ätzend; zerstört rasch Kork und Kautschuk. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte; ebenso Ag_2O und HgO. Wird von Bromwasser unter Stickstoffentwickelung zerstört. Fällt Metalloxyde. Giebt mit Chloroform und Kali Isonitrilreaktion. Wird von salpetriger Säure unter Entwickelung von Stickstoff und anderer Gase zersetzt. Liefert mit Jodäthyl ein Gemenge verschiedener Basen. Erzeugt mit Säurechloriden amidartige Derivate. Verbindet sich heftig mit Aldehyden unter Wasserabspaltung. Verbindet sich mit Diazobenzolsalzen zu Salzen des unbeständigen Diazobenzoläthylazids $C_6H_5N_2.N_2H_2(C_2H_5)$. — $C_2H_8N_2.2HCl$. Feine, weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hinterlässt bei 110° das einfach-saure Salz $C_2H_8N_2.HCl$ als hornartige, amorphe, zerfließliche Masse. — Das Sulfat krystallisirt aus heißem Alkohol in feinen Blättern; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Oxalyldiäthylhydrazin $C_6H_{14}N_4O_2 = C_2O_2(C_2H_5.N_2H_2)_2$. — *Bildung.* Aus Oxaläther und einer conc. wässrigen Aethylhydrazinlösung in der Kälte (FISCHER, *A.* 199, 297). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und festen Alkalien, aber sehr wenig in NH_3. Wird in alkalischer Lösung von CuO, Ag_2O und HgO unter Gasentwickelung zerstört.

Oxalyldiäthylnitrosohydrazin $C_6H_{12}N_6O_4 = C_2O_2.(C_2H_5.N_2H.NO)_2$. — *Bildung.* Scheidet sich auf Zusatz von $NaNO_2$ zu der nicht zu verdünnten schwefelsauren Lösung von Oxalyldiäthylhydrazin ab (FISCHER). — Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 144—145° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser. Unlöslich in verdünnten Säuren, unzersetzt löslich in Alkalien und NH_3. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

Aethylhydrazinsulfonsäure $(C_2H_5)N_2H_2(SO_3H)$. — *Darstellung.* Man versetzt je 6 g fein gepulvertes Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ allmählich mit 1 g wasserfreiem Hydrazin und erwärmt zum Schluss die Mischung ½ Stunde lang auf 80—100°. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit 15 g Wasser und 5 g $KHCO_3$ versetzt, erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört, und dann im Vacuum bei 60—70° verdunstet. Aus dem Rückstand wird durch Kochen mit Alkohol das Kaliumsalz ausgezogen (FISCHER, *A.* 199, 300).

$$2C_2H_5N_2H_3 + K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + C_2H_5N_2H_2SO_3H.C_2H_8N_2$$

und $C_2H_5.N_2H_2SO_3H.C_2H_8N_2 + KHCO_3 = C_2H_5.N_2H_3 + C_2H_5N_2H_2.SO_3K + H_2O + CO_2$.

$K.C_2H_7N_2SO_3$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit starken Säuren glatt in H_2SO_4 und Aethylhydrazin. Wird von Oxydationsmitteln schon in der Kälte in diazoäthansulfonsaures Kalium übergeführt.

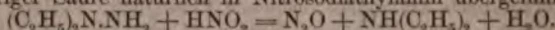
Diazoäthansulfonsäure $C_2H_5N:NSO_3H$. — *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Versetzen einer conc. wässrigen Lösung von äthylhydrazinsulfonsaurem Kalium mit gelbem Quecksilberoxyd (FISCHER).

$K.C_2H_5N_2SO_3$. In Wasser leicht löslich; wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in feinen Blättchen oder Nadeln gefällt. Verpufft heftig beim Erhitzen. Entwickelt beim Kochen mit Säuren Stickstoff und SO_2. Wird von Zinkstaub und Essigsäure glatt in äthylhydrazinsulfonsaures Salz übergeführt.

3. Diäthylhydrazin $C_4H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N.NH_2$. *Darstellung.* 30 g Nitrosodiäthylamin werden in 300 g Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g Essigsäure (von 50%) versetzt. Man hält die Temperatur auf 20—30°, und nur zuletzt auf 40—50°. Die Flüssigkeit wird durch HCl geklärt, heiß colirt, mit Natron übersättigt und destillirt. Das Destillat bindet man an HCl und entfernt den Salmiak durch Krystallisatio[illegible] Mutterlauge

wird durch festes Kali Diäthylhydrazin, gemengt mit Diäthylamin, gefällt. Man bindet beide Basen an Cyansäure und erhält beim Verdunsten zunächst Diäthylhydrazinharnstoff, der in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Je 4 g des Harnstoffes werden 10—12 Stunden lang mit 15 g conc. Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der meiste Salmiak abgeschieden und die Mutterlauge mit festem Kali versetzt (E. FISCHER, *A.* 199, 308).

Aetherisch, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 96—99°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Einsäurige Base. Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur in der Wärme (Unterschied von primären Hydrazinen): $2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O = 2NH(C_2H_5)_2 + N_2 + H_2O$. — Wird von HgO zu Teträthyltetrazon oxydirt. Versetzt man eine kalte verdünnte Lösung des Sulfates mit Natriumnitrit, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht Diäthylamin, welches von überschüssiger, salpetriger Säure natürlich in Nitrosodiäthylamin übergeführt wird.



$$(C_2H_5)_2N.NH_2 + HNO_2 = N_2O + NH(C_2H_5)_2 + H_2O.$$

$(C_4H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat ist etwas schwerer löslich in Wasser als die anderen Salze. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung.

Triäthylazoniumjodür $C_6H_{17}N_2J = (C_2H_5)_3N(NH_2)J$. — *Bildung.* Beim Digeriren von 10 g (rohen) Diäthylhydrazin mit 15 g Jodäthyl. Das Produkt wird mit Aether gewaschen und dann mit conc. Kalilauge gekocht (E. FISCHER, *A.* 199, 316).

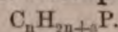
Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Aether und conc. Alkalien. Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalisch reagirende, freie Base abgeschieden. Diese zerfällt bei höherer Temperatur größtentheils in Diäthylhydrazin und Aethylen. — Behandelt man das Jodür längere Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt es in HJ, NH_3 und Triäthylamin.

Teträthylazon $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2N.N : N.N(C_2H_5)_2$. — *Bildung.* Man versetzt eine kalte, wässrige Lösung von Diäthylhydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, *A.* 199, 319).

Lauchartig riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Nicht destillirbar; zersetzt sich bei 135—140° unter Gasentwickelung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verpufft bei raschem Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff und Diäthylamin. Reducirt sofort Silberlösung mit Spiegelbildung. Starke Base; die Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig. Erwärmt man Teträthylazon mit verdünnter Salzsäure auf 70—80°, so tritt völlige Zerlegung in Aldehyd, Aethylamin, Diäthylamin und Stickstoff ein. $C_8H_{20}N_4 + H_2O = C_2H_4O + C_2H_5.NH_2 + (C_2H_5)_2NH + N_2$. — Bildet mit Jod eine ölige, explosive Verbindung.

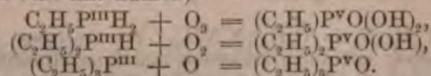
$C_8H_{20}N_4.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $(C_8H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, schmale Prismen. Löslich in Wasser. Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen genau die Hälfte des Stickstoffs; gleichzeitig entstehen Aldehyd und Diäthylamin.

XIII. Phosphine.



$$C_nH_{2n+3}P.$$

Die Phosphine entsprechen, ihrer Constitution nach, den Alkoholbasen. Auch hier können ein, zwei oder drei Atome H im PH_3 durch Alkoholradikale vertreten werden. In ihren Eigenschaften sind sie aber von Letzteren um ebenso verschieden, wie der Phosphor vom Stickstoff. Die Phosphine sind flüchtige Flüssigkeiten, welche sich direkt mit Säuren verbinden, aber auch negative Elemente begierig aufnehmen. Ihre Affinität zum Sauerstoff ist so groß, dass einige von ihnen sich an der Luft entzünden. Die Phosphine bilden dadurch den natürlichen Uebergang von den Alkoholbasen zu den Arsenalkylen. Wie Letztere sind sie in Wasser unlöslich und werden (durch rauchende Salpetersäure) in gleicher Weise oxydirt. Ein primäres Phosphin RPH_2, den Amidbasen entsprechend, giebt hierbei eine zweibasische Säure, ein secundäres Phosphin R_2PH, eine einbasische Säure und ein tertiäres Phosphin R_3P — ein indifferentes Oxyd. Die Oxyde R_3SbO verbinden sich mit Säuren):

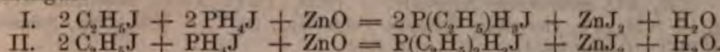


$$C_2H_5P^{III}H_2 + O_3 = (C_2H_5)P^{V}O(OH)_2,$$
$$(C_2H_5)_2P^{III}H + O_2 = (C_2H_5)_2P^{V}O(OH),$$
$$(C_2H_5)_3P^{III} + O = (C_2H_5)_3P^{V}O.$$

Die primären, secundären und tertiären Phosphine verbinden sich zwar mit Säuren, die Salze sind aber meist sehr unbeständig und werden schon durch Wasser zerlegt. (Nur

die Salze der Phosphoniumbasen sind beständig.) Die tertiären Phosphine verbinden sich direkt mit CS_2 zu krystallisirten Verbindungen: $P(C_2H_5)_3.CS_2$ u. s. w.

Die Phosphine werden durch Erhitzen von Alkyljodüren mit Jodphosphonium $PH_3.HJ$ und Zinkoxyd auf 150° dargestellt. Die Reaktionen verlaufen proportional den angewandten Mengen:



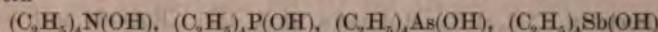
$$\text{I.}\quad 2\,C_2H_5J + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,P(C_2H_5)H_3J + ZnJ_2 + H_2O$$
$$\text{II.}\quad 2\,C_2H_5J + PH_4J + ZnO = P(C_2H_5)_2H_2J + ZnJ_2 + H_2O.$$

Es entstehen also nur primäre und secundäre Phosphine. Uebergiefst man das Produkt mit Wasser, so wird nur das Salz der primären Base zerlegt und das freie Aethylphosphin gewonnen. Zum Rückstande giebt man Natronlauge und erhält nun auch die secundäre Base. Die tertiären Phosphine gewinnt man aus Chlorphosphor und Zinkalkylen:



$$2\,PCl_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,P(C_2H_5)_3 + 3\,ZnCl_2.$$

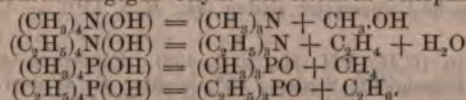
Dieselben verbinden sich direkt mit Alkyljodüren zu Jodüren von Phosphoniumbasen $(C_2H_5)_4PJ$, welche in jeder Hinsicht den Jodüren der Ammoniumbasen entsprechen. Wie Letztere nur von Silberoxyd zerlegt werden, geben auch die Jodüre der Phosphoniumbasen bei gleicher Behandlung stark caustische, in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige Körper, dem Aetzkali durchaus vergleichbar. Da nun auch die analogen Arsen- und Antimonverbindungen ein ganz übereinstimmendes Verhalten zeigen, so sieht man, dass in den Körpern



$$(C_2H_5)_4N(OH),\quad (C_2H_5)_4P(OH),\quad (C_2H_5)_4As(OH),\quad (C_2H_5)_4Sb(OH)$$

die Anhäufung von vier Alkoholradikalen die specifischen Unterschiede der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon völlig verwischt hat.

Bei der Zersetzung der Phosphoniumbasen durch trockne Destillation macht sich aber die Gegenwart des Phosphors geltend. Die Ammoniumbasen liefern hierbei Nitrilbasen, die Phosphoniumbasen hingegen Oxyde des tertiären Phosphins:



$$(CH_3)_4N(OH) = (CH_3)_3N + CH_3.OH$$
$$(C_2H_5)_4N(OH) = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$$
$$(CH_3)_4P(OH) = (CH_3)_3PO + CH_4$$
$$(C_2H_5)_4P(OH) = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

In der Methylreihe ist aufserdem eine dem Kakodyl entsprechende Verbindung $P(CH_3)_2$ bekannt.

1. Methylphosphin $CH_3.PH_2$ (HOFMANN, *B.* 4, 605). — Wird auch gebildet beim Erhitzen von Chloroform mit PH_4J und ZnO (HOFMANN, *B.* 6, 302). — Heftig riechendes Gas, wird bei 0° und 1¾ Atmosphäre Druck flüssig. Siedep.: —14° bei 758,5 mm. Bildet an der Luft Dämpfe und entzündet sich, wenn es dadei gelinde erwärmt wird. 1 Vol. Aether löst bei 0° 70 Vol. Methylphosphin. Wird von conc. Salzsäure und noch leichter von conc. Jodwasserstoff verschluckt. Es entstehen krystallisirte Salze $CH_3PH_2.HJ$ u. a., die aber schon durch Wasser gespalten werden. — $CH_3PH_2.HCl$. Vierseitige Blättchen, mit Aetherdämpfen flüchtig. — $CH_3PH_2.HJ$. Blättchen.

Methylphosphinsäure $CH_3PO(OH)_2$ (H., *B.* 5, 106). — *Darstellung.* Man leitet Methylphosphin in rauchende Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade.

In Wasser leicht lösliche Krystalle, Schmelzp.: 105°; verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Sehr beständig: Königswasser ist ohne Wirkung auf die Säure. (Unterschied von der isomeren Methylphosphorigen Säure.) Die neutralen Salze reagiren alkalisch, die sauren Salze sauer.

$Ba.(CH_4PO_3)_2$, leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt. — $Pb.CH_3.PO_3$, Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2\bar{A}$, amorpher Niederschlag.

Chlorphosphor PCl_5 wirkt lebhaft auf die Säure und erzeugt das Chlorid $CH_3.POCl_2$. Dasselbe ist krystallinisch, schmilzt bei 32° und siedet bei 163°. Von Wasser wird es explosionsartig in HCl und Methylphosphinsäure zersetzt (*B.* 6, 306).

Dimethylphosphin $(CH_3)_2PH$. — Bei 25° siedende Flüssigkeit; entzündet sich sofort an der Luft (H., *B.* 4, 610).

Rauchende Salpetersäure oxydirt das salzsaure Salz zu Dimethylphosphinsäure $(CH_3)_2PO(OH)$ (H., *B.* 5, 109). — Paraffinartige Krystallmasse, in Wasser sehr leicht löslich. Schmelzp.: 76°, unzersetzt flüchtig. Einbasische Säure. — $(CH_3)_2PO_2Ag$, in Wasser äufserst leicht lösliche Nadeln.

Chlorphosphor erzeugt mit der Säure das Chlorid $(CH_3)_2POCl$, Krystalle, die bei 66° schmelzen und bei 204° sieden. Von Wasser wird das Chlorid weniger heftig zerlegt als jenes der Methylphosphinsäure (H., *B.* 6, 307).

Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$ (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 29). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Jodphosphonium auf 140°: $3CS_2 + 4PH_4J = (CH_3)_3PHJ + 3H_2S + 3PSJ$ (?) (DRECHSEL, *J. pr.* (2) 10, 180). — *Darstellung.* Aus PCl_3 und $Zn(CH_3)_2$. — Unerträglich riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Siedep.: 40—42°. — $(CH_3)_3PO$, zerfließliche Krystalle. — $[(CH_3)_3PHCl]_2.PtCl_4$, undeutlich krystallisirter Niederschlag. — $(CH_3)_3PS$, vierseitige Prismen, Schmelzp.: 105°. — $(CH_3)_3PSe$, Schmelzp.: 84°. — $2(CH_3)_3P.PtCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 662).

Tetramethylphosphoniumjodür $(CH_3)_4PJ$. — *Bildung.* Aus $(CH_3)_3P$ und CH_3J (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 31); durch Erhitzen von 1 Mol. PH_4J mit 3 Mol. Holzgeist auf 180° neben $(CH_3)_3P$ (HOFMANN, *B.* 4, 208). — Glänzende Krystalle. Giebt mit Ag_2O das stark caustische Tetramethylphosphoniumhydrat $(CH_3)_4P(OH)$, welches sich bei der Destillation zersetzt in $(CH_3)_3PO$ und CH_4. — $[(CH_3)_4P.Cl]_2.PtCl_4$, Oktaëder, unlöslich in Wasser. — $(CH_3)_4PCl.AuCl_3$.

Dimethylphosphor $(CH_3)_2P$ entsteht, neben Trimethylphosphin, beim Ueberleiten von Chlormethyl über erhitztes Phosphorcalcium (THÉNARD) oder aus Phosphornatrium und Jodmethyl (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 4). — Uebelriechende Flüssigkeit; Siedep.: 250°. Unlöslich in Wasser, entzündet sich an der Luft. Durch Oxydation geht es in eine Säure über. Mit Salzsäure tritt zunächst Verbindung und dann Zersetzung ein: $10(CH_3)_2P + 6HCl = 6(CH_3)_3P.HCl + (CH_3)_2P_4$ (gelbes Pulver).

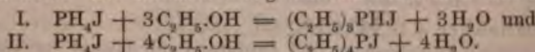
2. Aethylphosphin $(C_2H_5).PH_2$ (HOFMANN, *B.* 4, 432). Entsteht auch aus Aethylenbromid, PH_4J und ZnO (HOFMANN, *B.* 6, 302). — Siedep.: 25°; reagirt nicht auf Pflanzenfarben, bleicht den Kork wie Chlor. Wird durch Chlor, Brom oder rauchende Salpetersäure entzündet. — $(C_2H_5)PH_2.HJ$, vierseitige Tafeln, wird durch Wasser völlig zersetzt; auch Alkohol bewirkt theilweise Zersetzung.

Aethylphosphinsäure $C_2H_5PO(OH)_2$. — In Wasser äußerst lösliche Krystalle, die bei 44° schmelzen und unzersetzt sieden (H., *B.* 5, 110). — $C_2H_5PO_3Ag_2$, gelbes unlösliches Pulver.

Diäthylphosphin $(C_2H_5)_2PH$ (H., *B.* 4, 433). Penetrant (aber anders als Aethylphosphin) riechende Flüssigkeit; Siedep.: 85°; leichter als Wasser. Zieht begierig Sauerstoff an, so dass Entzündung eintreten kann. Seine Verbindung mit Säuren krystallisiren schwierig. Verbindet sich direkt mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff zu flüssigen Verbindungen.

Diäthylphosphinsäure $(C_2H_5)_2PO(OH)$ ist flüssig (H., *B.* 5, 110). — $Ag(C_2H_5)_2PO_2$, feine Nadeln.

Triäthylphosphin. — *Bildung.* Aus Phosphornatrium und Jodäthyl (BERLÉ, *J.* 1855, 590); beim Erhitzen von Phosphor, Jodäthyl und Zink auf 160° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 4); 1. $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_3P.HJ]ZnJ_2 + 2C_2H_4 + 2ZnJ_2$ und 2. $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_4PJ].ZnJ_2 + 2ZnJ_2$; aus PCl_3 und $Zn(C_2H_5)_2$ (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 1; *Spl.* 1, 2). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. PH_4J und 3 Mol. Alkohol 8 Stunden lang auf 180°. Die Reaktion erfolgt ausschließlich nach den Gleichungen:



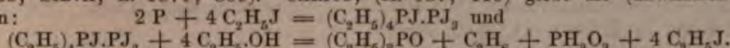
$$\text{I.}\quad PH_4J + 3C_2H_5.OH = (C_2H_5)_3PHJ + 3H_2O \text{ und}$$
$$\text{II.}\quad PH_4J + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_4PJ + 4H_2O.$$

Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst und durch Aetzkali Triäthylphosphin abgeschieden (HOFMANN, *B.* 4, 207). — Betäubend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 127,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,812 bei 15,5°. Entzündet sich im Chlorgase und zuweilen auch im Sauerstoff. Verbindet sich direkt mit O, S, Se und mit Säuren. Die Salze sind meist zerfließlich. — $[(C_2H_5)_3PHCl]_2PtCl_4$. — $2[(C_2H_5)_3P.HJ].ZnJ_2$ entsteht neben $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$ beim Erhitzen von Jodäthyl und Phosphorzink auf 180° (CAHOURS, *A.* 122, 331; DRECHSEL, FINKELSTEIN, *B.* 4, 352). — Krystalle.

Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung entstehen zwei isomere Verbindungen $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$, die durch Aether getrennt werden können. Ungelöst bleibt ein weißer Körper, während aus dem Aether gelbe Prismen krystallisiren. Durch Erhitzen mit Alkohol auf 100° geht der gelbe Körper in den weißen über, ebenso wenn man eine ätherische Lösung des gelben Körpers mit $(C_2H_5)_3P$ versetzt. Der gelbe Körper ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 150°. Wird er mit Wasser und $(C_2H_5)_3P$ gekocht, so entsteht die Verbindung $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2$, welche aber leicht Triäthylphosphin verliert und in den weißen Körper $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$ übergeht. Beide Isomere verbinden sich direkt mit 2 Atomen Brom oder Jod. — $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 350, 437).

Triäthylphosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$. — *Bildung.* Bei der Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd; aus Aethylphosphorig-

säurechlorid $Cl_2P(OC_2H_5)$ und Zinkäthyl (WICHELHAUS, *B.* 1, 80). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. weifsen Phosphor mit 13 Thl. C_2H_5J 24 Stunden lang auf 180° und kocht dann den Röhreninhalt so lange mit Alkohol (97%), bis die Flüssigkeit farblos ist. Nun wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thl. Aetzkali aus einer kupfernen Retorte destillirt (CRAFTS, SILVA, *Z.* 1871, 359). CARIUS, (*A.* 137, 119) giebt die (unwahrscheinlichen) Gleichungen:



$$2P + 4C_2H_5J = (C_2H_5)_4PJ.PJ_3 \text{ und}$$
$$(C_2H_5)_4PJ.PJ_3 + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6 + PH_3O_3 + 4C_2H_5J.$$

Feine Nadeln, Schmelzp.: 52,9° (PEBAL, *A.* 120, 194); Siedep.: 242,9° (CRAFTS, SILVA). In Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich; scheidet sich daraus beim Verdampfen zunächst flüssig aus. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen nur sehr wenig. Sehr beständig: Cl, Br, H_2S, Na sind ohne Wirkung.

$2(C_2H_5)_3PO.ZnJ_2$, monokline Krystalle, Schmelzp.: 99° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 11). $2(C_2H_5)_3PO.CuSO_4$, grüne, vierseitige Prismen (PEBAL). — $(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2$, äufserst zerfliefsliche Krystallnadeln, welche beim Ueberleiten von trocknem Chlorwasserstoff über geschmolzenes Triäthylphosphinoxyd entstehen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 19). Nach CRAFTS, SILVA (*l. c.*) entsteht hierbei die bei 127,5° schmelzende Verbindung $(C_2H_5)_3PO.HCl$. — $3(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2.PtCl_4$, orangerothe, monokline, sechsseitige Tafeln. Entsteht aus $(C_2H_5)_3PO$ und einer Lösung von $PtCl_4$ in absolutem Alkohol (HOFMANN). — $(C_2H_5)_3PS$, hexagonale Prismen, Schmelzp.: 94°. — $(C_2H_5)_3PSe$, bei 112° schmelzende Krystalle.

Teträthylphosphoniumjodür $(C_2H_5)_4PJ$. — *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_3P$ und C_2H_5J; aus Phosphorzink und Jodäthyl oder $PH_3.HJ$ und Alkohol (s. Triäthylphosphin). — In Wasser sehr lösliche Krystalle, die durch Kalilauge nicht verändert werden (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 15). — Mit Silberoxyd erhält man daraus die freie Phosphoniumbase $(C_2H_5)_4P(OH)$, eine zerfliefsliche, stark kaustische Krystallmasse, dem Aetzkali gleich. Die Base zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd. Ihre Salze sind sehr zerfliefslich. — $2(C_2H_5)_4PCl.ZnCl_2$. *Bildung.* Aus $POCl_3$ und Zinkäthyl (PEBAL). Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. — $(C_2H_5)_4PCl.AuCl_3$ (H., C.). — $(C_2H_5)_4PJ_3$, braune Blätter. Schmelzp.: 66—67° (JÖRGENSEN, J. 1871, 770); — $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$ (CAHOURS); — $(C_2H_5)_4PJ.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2], 6, 82).

Chloräthyltriäthylphosphoniumchlorür $C_2H_4Cl.P(C_2H_5)_3Cl$. — *Bildung.* Durch Vereinigung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Aethylenchlorid in der Kälte (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 276). — Nadeln. Durch Silberoxyd entsteht daraus die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$. — $[C_2H_4Cl.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$. — *Darstellung.* Aus $P(C_2H_5)_3$ und überschüssigem Aethylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 154). — Rhombendodekaëder. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. — Silbersalze entziehen, in der Kälte, der Verbindung nur ein Bromatom; mit Silberoxyd entsteht aber sofort die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH)P(C_2H_5)_3.OH$. Erhitzt man das Bromid mit Silberacetat und Wasser auf 100°, so bildet sich das Acetat der Vinylbase $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$. — Von Zink und Schwefelsäure wird das Bromid in Teträthylphosphoniumbromür $(C_2H_5)_4PBr$ übergeführt. — Das Bromid $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ kann mit alkoholischem Kali ohne Zersetzung gekocht werden; durch ammoniakalische Silberlösung werden ihm aber leicht beide Bromatome entzogen. — Es verbindet sich mit $P(C_2H_5)_3$, $As(C_2H_5)_3$, NH_3 etc. zu Bromüren zweisäuriger Basen $P_2(C_2H_5)_6Br_2$.... — Die freie Base $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.OH$ gewinnt man durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt. Sie ist unbeständig und wandelt sich rasch in die Oxyäthylbase um.

$[C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$, hellorangegelbe, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3$, schwer löslich in Wasser. — $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3J$, Schuppen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Sulfat bildet in Wasser sehr lösliche Nadeln.

Gemischte Phosphorbasen. Methyltriäthylphosphoniumjodür $(CH_3)(C_2H_5)_3PJ$. — *Bildung.* Aus $P(C_2H_5)_3$ und CH_3J (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 26). Krystalle. — $2(P.C_7H_{18}Cl).PtCl_4$, Oktaëder; unlöslich in Alkohol.

Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür $CH_2Cl.P(C_2H_5)_3Cl$. — *Bildung.* Entsteht, neben $P_2CH_2(C_2H_5)_6.Cl_2$, aus Methylenchlorid CH_2Cl_2 und $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1861, 487); beim Zerlegen der Verbindung von $P(C_2H_5)_3$ und CCl_4 mit Wasser (H.) — $2[CH_2ClP(C_2H_5)_3Cl].PtCl_4$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Jodmethyltriäthylphosphoniumjodür $CH_2J.P(C_2H_5)_3J$. — *Bildung.* Aus CH_2J_2 und $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 341). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Durch Silbersalze und selbst durch Silberoxyd wird nur ein Jodatom eliminirt, unter Bildung von $CH_2J.P(C_2H_5)_3.OH$ etc. — $2(CH_2J.P[C_2H_5]_3).Cl.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln.

Trimethyläthylphosphoniumjodür $(CH_3)_3(C_2H_5)PJ$. **Krystalle** (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 33). — $2PC_5H_{14}Cl.PtCl_4$, Oktaëder.

3. Isopropylphosphine (HOFMANN, *B.* 6, 294). Isopropylphosphin $C_3H_7PH_2$. — Siedep.: 41°. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Isopropylphosphinsäure $C_3H_7PH_2O_3$. — Paraffinartige Masse. Schmelzp.: 60 bis 70°. Löslich in Wasser (H, *B.* 6, 304).

Diisopropylphosphin $(C_3H_7)_2PH$. Siedep.: 118°. — Die Diisopropylphosphinsäure $(C_3H_7)_2PO(OH)$ ist ölig, in Wasser unlöslich.

Triisopropylphosphin $(C_3H_7)_3P$. Flüssig. — $(C_3H_7)_3P.HJ$. Schöne Krystalle; äußerst löslich in Wasser.

Tetraisopropylphosphoniumjodür $(C_3H_7)_4PJ$. Würfel und Oktaëder.

Methylisopropylphosphin $(CH_3)(C_3H_7)PH$. — *Bildung.* Aus $C_3H_7PH_2$ und CH_3J (H., *B.* 6, 299). — Siedep.: 78—80°.

4. Isobutylphosphine (HOFMANN, *B.* 6, 296). — Isobutylphosphin $C_4H_9.PH_2$. Siedep.: 85°.

Isobutylphosphinsäure $C_4H_9PH_2O_3$ (H., *B.* 6, 304). Paraffinartig. Schmelzp.: 100°. — $Ag_2.C_4H_9PO_3$. Amorpher Niederschlag.

Diisobutylphosphin $(C_4H_9)_2PH$. Siedep.: 153°.

Diisobutylphosphinsäure $(C_4H_9)_2PO(OH)$ ist ein Oel; ihr Silbersalz ist amorph.

Triisobutylphosphin $(C_4H_9)_3P$. Siedep.: 215°.

Tetraisobutylphosphoniumjodür $(C_4H_9)_4PJ$. Krystallinisch.

Isopropylisobutylphosphin $(C_3H_7)(C_4H_9)PH$. — *Bildung.* Aus $C_3H_7.PH_2$ und C_4H_9J (H., *B.* 6, 300). Siedep.: 139—140°.

Aethylisopropylisobutylphosphin $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)P$. Siedep.: 190°. — $C_9H_{21}P.HJ$. Krystalle.

Methyltriisobutylphosphoniumjodür $(CH_3)(C_4H_9)_3PJ$. Krystalle (H., *B.* 6, 300).

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodür $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)PJ$. Krystalle.

5. Isoamylphosphine (HOFMANN, *B.* 6, 297). — Isoamylphosphin $C_5H_{11}PH_2$. Siedep.: 106—107°.

Isoamylphosphinsäure $C_5H_{11}.PH_2O_3$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $Ag_2C_5H_{11}PO_3$. Amorph (H., *B.* 6, 305).

Diisoamylphosphin $(C_5H_{11})_2PH$. Siedep.: 210—215°. $(C_5H_{11})_2PH.HJ$.

Diisoamylphosphinsäure $(C_5H_{11})_2PO(OH)$ ist ölig.

Triisoamylphosphin $(C_5H_{11})_3P$. Siedep.: 300°.

Triisoamylphosphinoxyd $(C_5H_{11})_3PO$. Krystallinisch. Schmelzp.: 60—65°.

Tetraisoamylphosphoniumjodür $(C_5H_{11})_4PJ$. Krystallinisch.

Trimethylisoamylphosphoniumjodür $(CH_3)_3(C_5H_{11})PJ$. Nadeln (aus absolutem Alkohol) (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 34). — $2(C_8H_{20}PCl).PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, sehr löslich in Wasser.

Triäthylisoamylphosphoniumjodür $(C_2H_5)_3(C_5H_{11})PJ$. Krystalle (C., H.). — $2(C_{11}H_{26}PCl).PtCl_4$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

6. Normaloctylphosphin $C_8H_{17}.PH_2$ (MÖSLINGER, *A.* 185, 65). — *Bildung.* Aus (Heracleumöl-) Octyljodür, PH_4J und ZnO bei 170°. — Siedep.: 184—187°; spec. Gew. = 0,8209 bei 17°. — $C_8H_{19}P.HJ$. Krystallinisch, löslich in Aether.

XIV. Sulfonsäuren der Alkohole

$OH.C_nH_{2n}(SO_3H)$.

Die Alkohole verbinden sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu sehr beständigen Sulfonsäuren. $CH_3.CH_2.OH + SO_3 = CH_2(SO_2.OH).CH_2.OH$. Die Salze dieser Säuren sind ebenfalls sehr beständig und zersetzen sich erst in hoher Temperatur. Dieselben Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Aether zweiatomiger Alkohole (Glykole):  $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + KHSO_3 = CH_2(SO_3K).CH_2.OH$; — $CH_2Cl.CH_2.OH + K_2SO_3 = CH_2(SO_3K).CH_2.OH + KCl$ und durch Oxydation der halbgeschwefelten Glykole $CH_2(OH).CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH).CH_2(SO_3H)$.

Durch weiteres Behandeln mit SO_3 kann man noch ein ferneres Molekül SO_3 an die Alkoholsulfonsäuren anlagern $C_2H_4(OH)(SO_3H) + SO_3 = C_2H_3(OH)(SO_3H)_2$.

In der Methylreihe sind sogar Sulfonsäuren von Mercaptanen bekannt. Dieselben entstehen natürlich nicht bei der Einwirkung von SO_3 auf Mercaptane (s. d.)

1. Oxymethansulfonsäure $CH_2(OH)(SO_3H)$ (MÜLLER, *B.* 6, 1031). — *Bildung.* Aus Holzgeist und rauchender Schwefelsäure. — Die freie Säure krystallisirt und ist sehr beständig. Das Kalisalz krystallisirt wasserfrei in rhombischen Krystallen.

Eine damit isomere Säure entsteht nach JAZUKOWITSCH (*Z.* 1871, 235) beim Erhitzen von trichlormethylsulfonsaurem Kali mit Kalilösung auf 120°: $3CCl_3SO_3K + 16KHO = CH_2SO_4K_2 + 9KCl + 2K_2CO_3 + 2K_2SO_4 + 7H_2O$. — Das Kalisalz $CH_2SO_4K_2$ ist in Wasser sehr schwer löslich. Es krystallisirt in Krusten, reagirt neutral und giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag von $BaSO_4$. Die freie Säure existirt nicht, sie zerfällt in CO, H_2SO_4 ... — (Theoretisch kann es keine mit der Oxymethansulfonsäure isomere Säure geben.)

Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf Holzgeist ein. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine Säure $CH(SO_3H)_2(O.SO_3H)$, die aber schon beim Kochen mit Wasser zerfällt in H_2SO_4 und

Oxymethandisulfonsäure $CH(OH)(SO_3H)_2$. Die Säure ist zweibasisch und sehr beständig. — $CH_2S_2O_7K_2$. Nadeln. Das Baryumsalz wird aus dem Kalisalz durch Fällen mit $BaCl_2$ erhalten (MÜLLER).

Oxymethantrisulfonsäure $C(OH)(SO_3H)_3$ (ALBRECHT, *A.* 161, 139). — *Bildung.* Versetzt man eine Lösung von methylmercaptantrisulfonsaurem Kali mit Brom, so krystallisirt das Kalisalz der Oxymethantrisulfonsäure $C(OH)(SO_3K)_3 + H_2O$ in Nadeln aus. $C(SH)(SO_3K)_3 + 8Br + 5H_2O = C(OH)(SO_3K)_3 + 8HBr + H_2SO_4$. Das Kalisalz löst sich bei 21° in 81 Thle. Wasser. Aus seiner heißen Lösung wird durch $BaCl_2$ das Barytsalz $[C(OH)(SO_3)_3]_2Ba_3.8H_2O$, in Blättchen gefällt. Die freie Säure ist eine äußerst zerfließliche Krystallmasse. Sie giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion.

$(NH_4)_3.C(OH)(SO_3)_3$. Dünne Tafeln. — $2Hg_3(CHS_3O_{10})_2.3HgO + 15H_2O$. — $2Pb_3\bar{A}_2.Pb(C_2H_3O_2)_2 + 8H_2O$. — $4K_3.CHS_3O_{10}.Pb(CS_3O_{10}.K_2)_2 + 6H_2O$. Würfel. — $Ag_3.CHS_3O_{10} + H_2O$. Nadeln; äußerst leicht löslich in heißem Wasser.

Methylmercaptantrisulfonsäure $C(SH)(SO_3H)_3$. — *Bildung.* Beim anhaltenden Kochen von CS_2 mit einer Lösung von Kaliumsulfit: $CS_2 + 3K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + K_2S + KHO$. Bei der Einwirkung von $CSCl_2$ auf eine Lösung von K_2SO_3: $CSCl_2 + 3K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + 2KCl + KHO$ (ALBRECHT, *A.* 161, 146). Aus CCl_4S und K_2SO_3. — *Darstellung.* Man trägt Perchlormethylmercaptan CCl_4S in eine kalt gehaltene, concentrirte Lösung von Kaliumsulfit ein. Beim Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Krystallbreis aus Wasser erhält man große trikline Krystalle des Kaliumsalzes $C(SH)(SO_3K)_3 + 2H_2O$. — $CSCl_4 + 4K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + 4KCl + KHSO_4$ (ALBRECHT, *A.* 162, 129).

Das Kaliumsalz löst sich bei 12° in 52 Thle. Wasser. Die anderen Salze der Säure sind wenig beständig. Auch die freie, syrupförmige Säure ist leicht zersetzbar, sie giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Methylmercaptandisulfonsäure $CH(SH)(SO_3H)_2$ entsteht beim Kochen der freien Trisulfonsäure oder ihres Bleisalzes mit Essigsäure: $C(SH)(SO_3H)_3 + H_2O = CH(SH)(SO_3H)_2 + H_2SO_4$. — $CH(SH)(SO_3K)_2.{}^1/_2H_2O$. Krystallkrusten. — $[CH(SO_3)_2.S]_2Pb_3.8H_2O$. Kleine Nadeln. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Sie fällt Chlorbaryum und basisch-essigsaures Blei (Unterschied von der Trisulfonsäure) (ALBRECHT).

Dichloroxymethansulfinsäure $CCl_2(OH).SO_2H$. — Das Kaliumsalz bildet sich bei der Einwirkung von Cyankaliumlösung auf Trichlormethylsulfonsäurechlorid. $CCl_3.SO_2Cl + KCN + H_2O = CCl_2(OH)SO_2K + CyCl + HCl$ (LOEW, *Z.* 1868, 518). — Die freie Säure krystallisirt in zerfließlichen Nadeln. Sehr leicht zersetzbar.

$CCl_2H.SO_3K$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Kalilauge werden KCl und K_2SO_3 gebildet.

2. Isäthionsäure $C_2H_6SO_4 = CH_2(OH).CH_2(SO_3H)$. — *Bildung.* Beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser. $C_2H_6S_2O_7 + H_2O = C_2H_6SO_4 + H_2SO_4$. Bei der Einwirkung von SO_3 auf absoluten Alkohol, Aether (MAGNUS, *A.* 6, 163), oder äthylschwefelsauren Baryt (MEVES, *A.* 143, 196). Beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Kaliumbisulfitlösung auf 100°: $(CH_2)_2O + HSO_3K = CH_2(OH).CH_2SO_3K$ (ERLENMEYER, DARMSTÄDTER, *Z.* 1868, 342). Beim Erhitzen von salzsaurem Glykol mit Kaliumsulfitlösung auf 180°: $CH_2(OH).CH_2Cl + KSO_3K = CH_2(OH).CH_2SO_3K + KCl$ (COLLMAN, *A.* 148, 107). Bei der Oxydation von Thioglykol mit Salpetersäure: $CH_2(OH).CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH).CH_2(SO_3H)$ (CARIUS, *A.* 124, 260).

Darstellung. 1. Man leitet die Dämpfe von SO_3 in absoluten Alkohol (oder Aether), welcher durch Kochsalz und Eis gekühlt wird, verdünnt die gelbe, ölige Masse mit Wasser und kocht zur Zerstörung der Aetherschwefelsäure und Aethionsäure. Dann sättigt man mit Baryumcarbonat (LIEBIG, *A.* 13,32).

2. Man mengt trockenes äthylschwefelsaures Baryum mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäureanhydrid, verjagt den Ueberschuss des Anhydrids durch Erwärmen im Wasserbade und kocht die Masse einige Stunden mit Wasser. Die freie Schwefelsäure wird durch $BaCO_3$ entfernt, die Lösung mit K_2CO_3 genau ausgefällt und eingedampft. Alkohol zieht nun reines isäthionsaures Kalium aus (MEVES).

3. Man sättigt SO_3HCl mit Aethylen und zerlegt das gebildete Aethionsäurechlorid durch Kochen mit Wasser (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 254).

Die Isäthionsäure bildet einen stark sauren Syrup. Sie zeichnet sich von der isomeren Aethylschwefelsäure durch grofse Beständigkeit aus. Ihre Salze können ohne Zersetzung bis auf 200° erhitzt werden.

Salze: REGNAULT, *A.* 25, 33. — Das Ammoniaksalz schmilzt bei 130° und geht bei 230—240° in diisäthionsaures Ammoniak über; daneben entsteht ein Salz $C_4H_9S_2O_7.NH_4$ (CARL, *B.* 12, 1604). — $C_2H_5SO_4K$. Rhombische Säulen oder Blättchen, die zwischen 300—350° schmelzen. Giebt, mit Kali geschmolzen, Acetylen, neben Wasserstoff und Kaliumsulfit (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682). — $(C_2H_5SO_4)_2Ba$. Blättchen, in Wasser leicht löslich; löslich in 16,4 Thln. Alkohol (von 60%) bei 14° (CARL). Schmelzp.: 320°. — $(C_2H_5SO_4)_2Cu.2H_2O$. Grüne Oktaëder.

Chlorid der Isäthionsäure $OH.CH_2.CH_2SO_2Cl$. — *Bildung.* Entsteht, wahrscheinlich neben isomeren Körpern, bei der Einwirkung von SO_3 auf Chloräthyl oder von SO_3HCl auf Aethylen (PURGOLD, *B.* 6, 504). — Von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid oder $SO_3.HCl$ wird es in Aethionsäurechlorid $SO_4H.CH_2.CH_2SO_2Cl$ übergeführt (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 253). — Einwirkung von SO_3HCl auf Aethylen: BAUMSTARK, *Z.* 1867, 566. — Beim Behandeln von isäthionsaurem Kali mit PCl_5 entsteht das Chlorid der β-Chloräthylsulfonsäure (S. 127) $CH_2Cl.CH_2SO_2Cl$. Lässt man auf dieses Chlorid Natriumalkoholat einwirken, so resultirt das Natronsalz der Aethylisäthionsäure $CH_2(OC_2H_5).CH_2.SO_3Na$ (BUCHANAN, *Z.* 1867, 700).

Taurin (Amidoisäthionsäure) $C_2H_7NSO_3 = CH_2(NH_2).CH_2SO_2.OH$. Isomer mit Isäthionsäureamid. — *Vorkommen.* An Cholsäure gebunden in der Galle der Ochsen und anderer Thiere; im Lungensafte und der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thiere. — *Bildung.* Beim Erhitzen von β-chloräthylsulfonsaurem Silber mit Ammoniak auf 100° (KOLBE, A. 122, 33). — *Darstellung.* Rindsgalle wird einige Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht und die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Zurückgebliebene aus Wasser. Zur Reinigung wird das Taurin in Weingeist gelöst, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit absolutem Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser.

Grofse tetragonale Säulen, löslich in 15,5 Thl. Wasser bei 12° (GMELIN, *Handb.* 5, 26). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Zersetzt sich erst über 240°. Kann ohne Zersetzung mit concentrirten Säuren gekocht werden, nur salpetrige Säure führt es in Isäthionsäure über (GIBBS, *J.* 1858, 550). — Reagirt neutral, verbindet sich mit Basen.

Verbindungen des Taurins (LANG, *Bl.* 25, 180). Man erhält sie durch Lösen der Basen in Taurin. — $Na.C_2H_6NSO_3$. Sehr zerfliefsliche Krystallmasse. — $Ca\bar{A}$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd\bar{A}_2$. Krystallpulver. — $Hg.\bar{A}_2$. Pulver; fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Durch Eintragen von HgO in Taurinlösung erhielt ENGEL (*B.* 8, 830) das Salz $Hg\bar{A}_2.HgO$. — $Pb\bar{A}_2$. In Wasser äufserst leicht lösliche Nadeln. Zieht CO_2 an. — $2Pb\bar{A}_2.Pb(OH)_2$. Mikroskopische Krystalle. — $Ag\bar{A}$. Tafeln; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diisäthionsäure $C_4H_{10}S_2O_7 = O(CH_2.CH_2.SO_3H)_2$. — *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230—240°. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93%) gereinigt (CARL, *B.* 12, 1604; vergl. SEYBERTH, *B.* 7, 391). — $(NH_4)_2.C_4H_8S_2O_7$. Blättchen. Schmelzp.: 196—198°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_4H_8S_2O_7 + H_2O$. Tafeln. 1 Thl. löst sich in 979,4 Thle. Alkohol (60%) bei 40°.

Säure $C_4H_{10}S_2O_7 = SO_2\left<\begin{matrix}CH_2.CH_2OH\\O.CH_2.CH_2.SO_3H\end{matrix}\right.$ (?). — *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230—240° und bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das diisäthionsaure Ammoniak auskrystallisirt ist (CARL, *B.* 12, 1606). — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_4H_9S_2O_7$ reagirt sauer und ist äufserst hygroskopisch.

Diisäthionimidsäure $C_4H_{11}NS_2O_6 = NH(C_2H_4.SO_3H)_2$ entsteht, neben Ammoniak, beim Erhitzen von Taurin mit Barytwasser auf 220°. — Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniaksalz bildet Schüppchen, das Baryumsalz krystallisirt leicht (SALKOWSKY, *B.* 7, 117).

Methyltaurin (Methylamidoisäthionsäure) $C_3H_9NSO_3 = (CH_3.NH).CH_2.CH_2.SO_3H$. — *Bildung.* Aus β-Chloräthylsulfonsäure und überschüssiger Methylaminlösung bei 110—120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 63). — Trikline Prismen. Schmelzp.: 241—242°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren oder Basen. Salpetrige Säure erzeugt Isäthionsäure.

Oxyäthandisulfonsäure $C_2H_6S_2O_7 = CH(OH)SO_3H.CH_2.SO_3H$ (MEVES, *A.* 143, 196). — *Bildung.* Isäthionsaures Kali wird mit der 3fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt. — Die freie Säure ist dickflüssig und beständig. — $C_2H_4S_2O_7K_2 + {}^1/_2H_2O$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 271). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Unlöslich in Alkohol; schwärzt sich erst über 300°. — $C_2H_4S_2O_7Ba$ (bei 100°). In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Aethionsäure $C_2H_6S_2O_7 = CH_2(O.SO_3H).CH_2.SO_3H$ (isomer mit Oxyäthandisulfonsäure). — *Bildung.* Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether oder absoluten Alkohol, neben Isäthionsäure; aus Carbylsulfat und Wasser (MAGNUS, *P.* 27, 378; 47, 514). — *Darstellung.* Aus dem Chlorid (durch Sättigen von SO_3HCl mit C_2H_4 bereitet) und Wasser.

Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie rasch in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerfällt. Die Salze sind beständiger als die Säure; sie krystallisiren schwer und zersetzen sich beim Kochen. — $Na_2.C_2H_4S_2O_7 + H_2O$. — $C_2H_4S_2O_7K_2 + {}^1/_2H_2O$. — $C_2H_4S_2O_7Ba.{}^1/_2H_2O$. Löslich in 10 Thle. Wasser bei 20°. Wird aus der wässrigen Lösung schon durch wenig absoluten Alkohol gefällt (Unterschied von isäthionsaurem Baryt).

Anhydrid der Aethionsäure (Carbylsulfat) $C_2H_4S_2O_6 = \begin{matrix}CH_2.O.SO_2\\CH_2.SO_2\end{matrix}\!\!>\!O$ (REGNAULT, *A.* 25, 32; MAGNUS, *P.* 47, 509). — *Bildung.* Durch direkte Vereinigung von Aethylen und Schwefelsäureanhydrid; aus SO_3 und absolutem Alkohol. — Strahlige Krystalle; Schmelzp.: 80°. Zerfließt an der Luft unter Bildung von Aethionsäure.

Chlorid $C_2H_5S_2O_6Cl = SO_4H.C_2H_4.SO_2Cl$. — *Bildung.* Entsteht, neben Aethylschwefelsäurechlorid, bei der Einwirkung von SO_3 auf C_2H_5Cl oder von C_2H_4 auf SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 253). — Verflüchtigt sich nicht beim Erhitzen im Vacuum.

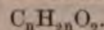
3. Oxypropansulfonsäure $C_3H_8SO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2OH$ (MÜLLER, *B.* 6, 1442). — *Bildung.* Aus Propylalkohol und SO_3; durch Kochen von Allylalkohol mit Kaliumbisulfitlösung; aus sulfoakroleïnschwefliger Säure (erhalten durch Addition von Natriumbisulfit an Akroleïn) und Natriumamalgam. $C_3H_4O.(SO_3NaH)_2 + H_2 = C_3H_7O(SO_3Na) + NaHSO_3$.

Die Salze sind aus wässriger Lösung nicht in Krystallen zu erhalten. Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen Nadeln, wenn es mit Alkohol (99%) auf 140° erhitzt wird.

4. Isoamylisäthionsäure $C_5H_{12}SO_4 = C_5H_{10}(OH).(SO_3H)$. — *Bildung.* Aus Fuselöl (Isoamylalkohol) und SO_3. — Das Baryumsalz $Ba(C_5H_{11}SO_4)_2$ krystallisirt und ist beständig (SCHWARZ, *B.* 3, 691).

Eine isomere Säure entsteht aus Amylenchlorhydrin $C_5H_{10}(OH).Cl$ und Na_2SO_3. — Die Säure zersetzt sich beim Abdampfen. Ihr Barytsalz krystallisirt schlecht, das Kupfersalz in Blättern (FALK, *J. pr.* [2] 2, 272).

XV. Fettsäuren



$C_nH_{2n}O_2$.

Der Säurecharakter in den organischen Verbindungen wird durch die Carboxylgruppe CO_2H bedingt. Die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ von niederem Kohlenstoffgehalt können starken Mineralsäuren direkt an die Seite gestellt werden.

Die Fettsäuren entstehen: 1. durch Oxydation (mit Chromsäure u. s. w.) der primären Alkohole. Hierbei geht die Gruppe $CH_2.OH$ in $CO.OH$ über.

2. Durch Zerlegung der Alkoholcyanüre mit Alkalien oder Säuren (besonders H_2SO_4). In diesem Falle entsteht aus einem Alkohole mit n Kohlenstoffatomen eine Säure mit n + 1 Kohlenstoffatomen: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$.

Die Aetherifikation der **ungesättigten** Säuren stimmt vollkommen überein mit jener der gesättigten Säuren (MENSCHUTKIN, Ж. 12, 82). Auch hier ist die Anfangsgeschwindigkeit der primären Säuren ($R.CH_2.CO_2H$) am gröfsten (40,26—48,82 %), jene der tertiären Säuren ($R_3C.CO_2H$) am geringsten (2,97—8,62 %).

Bei Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt wächst die Anfangsgeschwindigkeit, je mehr die Säuren sich von der Grenze entfernen.

Normalcapronsäure	$C_6H_{12}O_2$	33,08;	Normalcarprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	30,86
Hydrosorbinsäure	$C_6H_{10}O_2$	43,00;	α-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	48,82.

Die Säuren der **aromatischen Reihe** ätherificiren sich genau wie die Säuren der Fettreihe. Bei den „tertiären" aromatischen Säuren (Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$, p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$) ist die Anfangsgeschwindigkeit = 8,62, resp. = 6,64 %, und bei der primären α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ = 48,82 %.

Der **Grenzwerth** ist bei den ungesättigten Säuren um ein Geringes gröfser wie bei den gesättigten.

Primäre Säuren		Secundäre Säuren	
$C_6H_{12}O_2$	69,81	$C_4H_8O_2$	69,51
$C_6H_{10}O_2$	70,83	$C_4H_6O_2$	72,12.

Tertiäre aromatische Säuren haben einen gröfseren Grenzwerth als die isomeren primären Säuren.

p-Toluylsäure	$CH_3.C_6H_4.CO_2H$	76,52
α-Toluylsäure	$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	73,87.

1. Ameisensäure $H.CO_2H$. — *Vorkommen.* In den (rothen) Ameisen (Formica rufa) frei, in ziemlich concentrirter Lösung. Durch Destillation der grofsen Waldameisen mit schwachem Weingeist erhält man den officinellen Spiritus formicarum, eine Lösung freier Ameisensäure in wässrigem Alkohol. Lässt man Ameisen auf Lackmuspapier gehen, so ziehen sie rothe Streifen darauf. — In den Processionsraupen (WILL, *J.* 1847/48, 540); — In den Muskeln, der Milz, im Thymus u. s. w. des Menschen. — Im Safte der Brennesseln (GORUP, *A.* 72, 267) und einiger Früchte. — In einigen Mineralwässern: Brückenau, (SCHERER, *A.* 99, 275), Weilbach (*J.* 1856, 770).

Bildung. Durch Reduktion der **Kohlensäure**: 1) Kalium in Kohlensäure, die durch lauwarmes Wasser abgesperrt ist, gebracht, verwandelt sich in Formiat und Bicarbonat: $2CO_2 + K_2 + H_2O = CHKO_2 + KHCO_3$ (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119, 251). — 2) Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat (MALY, *A.* 135, 119): $(NH_4)_2CO_3 + 2Na = CHNaO_2 + 2NH_3 + NaOH$. — 3) Beim Eintragen von Zink und Zinkcarbonat in heifse Kalilauge (MALY). — 4) Bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches CO_2 geleitet wird (ROYER, *Z.* 1870, 318). — Feuchtes Aetzkali absorbirt bei 100° Kohlenoxyd unter Bildung von Kaliumformiat: $CO + KHO = CHKO_2$ (BERTHELOT, *A.* 97, 125). — Bei 190—220° wird feuchtes Kohlenoxyd lebhaft von Natronkalk absorbirt unter Bildung von Formiat. Oberhalb 220° findet Zersetzung der gebildeten Ameisensäure in Wasserstoff und Carbonat statt (MERZ, TIBIRIÇA, *B.* 13, 23; FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 317). Bei der Oxydation von Holzgeist. — Beim Zerlegen der Blausäure mit Salzsäure (oder Alkalien). — Bei der Oxydation von Stärke, Zucker oder Albuminaten mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. — Chloral wird durch Natronlauge in Chloroform und Natriumformiat gespalten. Chloroform giebt mit alkoholischem Kali: Chlorkalium und Kaliumformiat. — Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser und überschüssiger Eisenfeile im Rohr auf 100° entstehen Ameisensäure, CO_2, FeS, FeO und zwei schwefelhaltige Körper (LÖW, *B.* 13, 324). — Die Oxalsäure zerfällt beim raschen Erhitzen in CO_2 und Ameisensäure. Auch beim Kochen einer wässrigen Oxalsäurelösung wird Ameisensäure gebildet. Fügt man zur wässrigen Lösung Uranoxyd, so wird die Oxalsäure im Sonnenlicht sofort in CO_2 und Ameisensäure zersetzt (SEEKAMP, *A.* 122, 113). Die gröfste Menge Ameisensäure erhält man beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 139). $C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2) + CO_2 + H_2O = CH_2O_2 + C_3H_5(OH)_3 + CO_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte, im Wasserbade, gleiche Theile Oxalsäure und syrupförmiges Glycerin (oder besser Mannit) (LORIN, *J.* 1870, 644; 1875, 505). Lässt die Kohlensäureentwickelung nach, so wird eine neue Menge Oxalsäure zugefügt u. s. w. Man erhält schließlich im Destillat eine Ameisensäure von 55 %. Wendet man entwässerte Oxalsäure an, so zeigt die überdestillirende Säure einen Gehalt von etwa 75 %. Man löst in der erwärmten (75 procentigen) Säure wasserfreie Oxalsäure, giefst nach dem Erkalten von den Krystallen ab und destillirt die flüssige Säure. Eine 99 procentige Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Säure mit Natron und Erhitzen des trocknen Natronsalzes mit der äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure im Wasserbade (LORIN, *Z.* 1865, 692; *A. ch.* [4] 29, 367; *Bl.* 25, 520). Oder: man zerlegt das gut getrocknete Blei- (oder Kupfersalz) mit trocknem Schwefelwasserstoff bei 130° im Oelbade.

Stechend riechende Flüssigkeit, krystallisirt unter 0°, schmilzt bei 8,6° (BERTHELOT); 2° (BANNOW, *B.* 9, 4). Siedep.: 99°. Spec. Gew. = 1,2227 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 216); = 1,221 bei 20°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Starke Säure: treibt Essigsäure aus. Ihr Dampf ist brennbar und verkohlt Papier. Die wasserfreie Säure wirkt auf Haut stark ätzend. Eine Säure mit 22,5 % Wasser, der Formel $4CH_2O_2.3H_2O$ entsprechend, siedet constant bei 107,1° (bei 760 mm). Unter einem Druck von 1830 mm entweicht aus dieser Säure zunächst Wasser, dann destillirt eine Säure mit 16,8 % Wasser und dem constanten Siedepunkt 134,6° (ROSCOE, *A.* 125, 320). — Bleibt wässrige Ameisensäure über concentrirter Schwefelsäure stehen, so resultirt eine Säure mit 37 % Wasser = $2CH_2O_2.3H_2O$ (LORIN). — Ameisensäure mit Zinkstaub erhitzt, zerfällt in CO und Wasserstoff (JAHN, *M.* 1, 679).

Reaktionen. Die Ameisensäure wird leicht zu CO_2 oxydirt und wirkt daher reducirend. Ihre Formel (OH).COH lässt sie als ein Oxyaldehyd erscheinen, und demgemäfs ist auch ihr Verhalten. Beim Erwärmen von Ameisensäure oder Formiaten mit conc. Schwefelsäure entweicht reines Kohlenoxyd. — Schüttelt man ihre Lösung mit HgO, so löst sich Letzteres. Beim Erwärmen gesteht die Lösung zu einem Brei des schwerlöslichen Quecksilberoxydulsalzes und dann scheidet sich Quecksilber aus: $2(CHO_2)_2Hg = (CHO_2)_2Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$ und $(CHO_2)_2Hg_2 = Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$. — Silber-, Gold- und Platinlösungen werden in der Wärme durch Ameisensäure reducirt. Aus einer Sublimatlösung fällen ameisensaure Alkalien beim Erwärmen Kalomel und Quecksilber. — Conc. Ameisensäure zerfällt beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 105° oder mit wasserfreiem ameisensaurem Kalium oder Natrium auf 150—155° in $CO + H_2O$ (LORIN, *J.* 1876, 515). Bei Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff giebt krystallisirte Ameisensäure mit Brom ein Additionsprodukt, das aber schon in der Kälte in HBr und CO_2 zerfällt (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 245).

Titriren der Ameisensäure. Man erwärmt die Ameisensäure 1—1½ Stunden lang im Wasserbade mit Natriumacetat und einer normalen Sublimatlösung. Der überschüssige Sublimat wird mit KJ titrirt. Resultate stets um ¼ zu niedrig (PORTES, RUYSSEN, *Fr.* 16, 250).

Die Salze der Ameisensäure sind alle in Wasser löslich. Salze: SOUCHAY, GROLL, *J.* 1859, 323; — Krystallmessungen von HEUSSER, *J.* 1851, 434; HANDL, ZEPHAROVICH, HAUER, *J.* 1861, 430. — Spec. Gew. der Salze: CLARKE, *B.* 12, 1399. Bildungs- und Lösungswärme der Formiate: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 u. 80. — Brechungsvermögen der Formiate: GLADSTONE, *J.* 1868, 119.

$NH_4.CHO_2$. Monokline Krystalle (GRAILICH, *J.* 1858, 281). Schmilzt bei 100° unter Ammoniakverlust (S., G.). Zerfällt bei raschem Erhitzen auf 180° fast völlig in Formamid und Wasser. Gleichzeitig treten nur Spuren von Blausäure auf (ANDREASCH, *B.* 12, 973). — $Li\bar{A} + H_2O$ (S., G., RAMMELSBERG, *A.* 56, 221). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt auch wasserfrei in bei 200° schmelzenden rhombischen Säulen (S., G.). Zerfällt beim Erhitzen in Wasserstoff und Oxalat $2CHO_2Na = H_2 + Na_2C_2O_4$; — $Na.CHO_2.CH_2O_2$ (BINEAU, *J.* 1847/48, 547). Existirt nicht (HEINTZ, *J.* 1856, 484). — $K\bar{A}$. Zerfliefsliche rhombische Säulen; schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150° (S., G.). Ein saures Salz $K\bar{A}.CH_2O_2$ (BINEAU) existirt nicht (HEINTZ). — $Mg\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Prismen und Oktaëder; löslich in 13 Thln. Wasser, nicht in Alkohol (S., G.). — $Ca\bar{A}_2$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Löslich in 8—10 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt bei der trocknen Destillation Holzgeist. — $Sr\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1850, 393). Hemiëdrie derselben: HEUSSER; GERNEZ, *J.* 1868, 1. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Löslich in 4—5 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol (S., G.); — $NO_3.Ba.CHO_2 + 2H_2O$ (INGENHOES, *B.* 12, 1680); — Alkoholat $Ba(CHO_2)_2.2C_2H_6O$ (?). Entsteht beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine Lösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol (BERTHELOT, *A.* 147, 124). — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (H.); spec. Gew. = 2,1575 bei 21,3° (CLARKE). — $Ba\bar{A}_2.Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $Cd\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,429 bei 20° (CLARKE); — $Ba\bar{A}_2.Cd\bar{A}_2$ (wasserfrei?). Rhombische Krystalle (HANDL). Spec. Gew. = 2,724 bei 19° (CLARKE). Krystallisirt mit 1½ H_2O monoklin (BRIO, *J.* 1866, 299). — $Hg_2.(CHO_2)_2$. Glänzende Schuppen, löslich in 250 Thln. Wasser von 17°; zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser $Hg_2(CHO_2)_2 = Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$ (GÖBEL, *Berz. Jahresb.* 13, 140; vergl. LIEBIG, *A.* 3, 207). — $Tl\bar{A}_2$. Sehr leicht löslich in Wasser; schmilzt unter 100° (KUHLMANN, *J.* 1862, 189). — $Pb\bar{A}_2$. Glänzende rhombische Säulen oder Nadeln (HEUSSER). Spec. Gew. = 4,56 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Löslich in 63 Thln. Wasser bei 16° und in 5½ Thln. bei 100° (BARFOED, *Z.* 1870, 272). Unlöslich in Alkohol (Unterschied von Bleiacetat). Die wässrige Lösung verliert beim Kochen Ameisensäure. Das trockne Salz zersetzt sich bei 190°: $Pb(CHO_2)_2 = 2CO_2 + H_2 + Pb$ (HEINTZ, *J.* 1856, 558). — Durch Kochen des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhielt BARFOED folgende basische Salze: $Pb\bar{A}_2.PbO$. Prismen; löslich in 58,5 Thln. kalten Wassers; — $Pb\bar{A}_2.2PbO$. Feine Nadeln; löslich in 25,5 Thln. kalten und 7,5 Thln. siedenden Wassers. Reagirt stark alkalisch;

— $Pb\bar{A}_2.3PbO$. Löslich in 90 Thln. kalten Wassers. — $3Pb\bar{A}_2.Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln; schwer löslich in Wasser (LUCIUS, *A.* 103, 115). — $Yb_2.\bar{A}_3 + 4H_2O$ (MARIGNAC, *J.* 1878, 261). — $Th\bar{A}_4 + 4H_2O$. Tafeln (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197). — $Mn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (HEUSSER). — $Ba\bar{A}_2.Mn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monoklin (HEUSSER). — $Fe\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle, wenig löslich in Wasser (SCHEURER-KESTNER, *J.* 1863, 258). — $Fe\bar{A}_3$ (bei 40°). Pulver; leicht löslich in Wasser; beim Kochen tritt totale Fällung des Eisenoxyds ein (LUDWIG, *J.* 1861, 433). Hält $^1/_2$ H_2O und bildet gelbe Krystalle (SCHEURER); beim Kochen fällt das Salz $Fe_2(CHO_2)(HO)_5$ nieder. — $Fe(CHO_2)_3(NO_3)(HO)_2 + 3H_2O$; — $Fe_2(CHO_2)_4Cl_2 + 3H_2O$ (SCHEURER). — $Co\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1286 bei 22° (STALLO, *B.* 11, 1605). — $Ni\bar{A}_2 + 2H_2O$.* Spec. Gew. = 2,1547 bei 20,2° (STALLO). — $Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (HEUSSER). — $Cu\bar{A}_2.2CH_2O_2 + 3H_2O$. Monoklin (HAUER). — $2Sr\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 8H_2O$. Trikline Krystalle (ZEPHAROVICH). — $Sr\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$ (HEUSSER). — $2Ba\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 8H_2O$ (HEUSSER). — $Ba\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$ (HEUSSER). — Das Silbersalz wird durch Fällen eines Alkalisalzes mit $AgNO_3$ als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich beim Kochen mit Wasser völlig zersetzt. $2AgCHO_2 = Ag_2 + CO_2 + CH_2O_2$ (Unterschied von Essigsäure).

Methylester $CHO_2.CH_3$. — *Darstellung.* Man lässt zu 100 Thln. Calciumformiat allmählich 130 Thle. mit HCl gesättigten Holzgeist fliefsen. Das Ueberdestillirte wird zurückgegossen, digerirt und dann destillirt (VOLHARD, *A.* 176, 133). — Man destillirt ein äquivalentes Gemenge von Natriumformiat, Salzsäure und Holzgeist (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 561). — Holzgeist wird mit Ameisensäure (spec. Gew. = 1,22) digerirt. — Flüssig; Siedep.: 30,4° bei 712 mm (V.); 31,6—32,4 bei 764,8 mm. Spec. Gew. = 0,9928 bei 0° (V); = 0,9797 bei 15° (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 9, 1928). Durch trocknes Chlor entsteht zunächst bei 100° siedendes ameisensaures Chlormethyl $CHO_2.CH_2Cl$ (HENRY, *B.* 6, 742). Beim Arbeiten im Sonnenlicht erhält man Perchlormethylformiat $C_2Cl_4O_2$, eine bei 180 — 185° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,724 bei 10° (CAHOURS, *A.* 64, 315). Durch eine auf 340—350° erhitzte Röhre geleitet, geht der Perchlorester in das isomere Chlorkohlenoxyd über; mit Alkohol bildet er Chlorameisensäureester: $C_2Cl_4O_2 + 2C_2H_6O = 2CClO_2.C_2H_5 + 2HCl$.

Aethylester $CHO_2.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 6 Thln. Alkohol (90 %), 7 Thln. Natriumformiat und 10 Thln. conc. Schwefelsäure (LIEBIG). — Man destillirt Oxalsäureäthylester (durch Kochen von absol. Alkohol mit entwässerter Oxalsäure bereitet) mit entwässerter Oxalsäure (LÖWIG, *J.* 1861, 599). — Glycerin, Oxalsäure und Alkohol werden am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt (LORIN, *Bl.* 5, 12). — Technische Darstellung: 9 Thle. Stärke werden mit 29 Thln. Braunstein (von 85 % Gehalt) gemischt und mit einem Gemenge von 28 Thln. Schwefelsäure, 5 Thln. Wasser und 15 Thln. Weingeist (85 %) übergossen (STINDE, *Dingler, Pol. J.* 181, 402). — Bei 54,3° siedende Flüssigkeit, nach Pfirsichkernen riechend. Spec. Gew. = 0,9447 bei 0° (KOPP). Löst sich in 9 Thl. Wasser bei 18°. Natrium oder Natriumalkoholat zerlegt den Aether in Kolenoxyd und Alkohol: $CHO_2.C_2H_5 = CO + C_2H_6O$ (GEUTHER, *Z.* 1868, 655).

Beim Einleiten von Chlorgas in ameisensaures Aethyl entsteht ameisensaures Dichloräthyl $CHO_2.C_2H_3Cl_2$, eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. = 1,261 bei 16°, welche durch Kalilauge in KCl, essigsaures und ameisensaures Kali gespalten wird (MALAGUTI, *A.* 32, 39). — Durch anhaltendes Behandeln mit Chlor im Sonnenlicht geht das Aethylformiat über in Perchloräthylformiat $C_3Cl_6O_2 = CClO_2.CCl_2.CCl_3$ identisch mit Perchlormethylacetat $CCl_3.CO_2.CCl_3$. Bei 200° unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,705 bei 18°. Zerfällt mit Wasser in Trichloressigsäure, CO_2 und HCl; mit Alkohol in Chlorameisen- und Trichloressigäthylester. Durch eine glühende Röhre geleitet zerfällt der Perchlorester in Chlorkohlenoxyd und Trichloracetylchlorid: $CClO_2.CCl_2.CCl_3 = CO.Cl_2 + CCl_3.COCl$ (CLOËZ, *A.* 60, 259).

Propylester $CHO_2.C_3H_7$. Siedep.: 83°; spec. Gew. = 0,9188 bei 0°, = 0,8761 bei 38,5°, = 0,835 bei 72,5° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 153, 262; 163, 271).

Isobutylester $CHO_2.C_4H_9$. Siedep.: 98,5°; spec. Gew. = 0,8845 bei 0°; 0,8224 bei 59,8° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 281).

Isoamylester $CHO_2.C_5H_{11}$. — *Darstellung.* Aus Glycerin und Fuselöl (LORIN). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 116° (KOPP); spec. Gew. = 0,8743 bei 21° (KOPP); = 0,8809 bei 15° (gegen Wasser von 4°) (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7).

2. Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3.CO_2H$. — *Vorkommen.* In einigen Pflanzensäften, in kleiner Menge im Organismus (Milz, Muskeln, Schweifs), in den menschlichen Excrementen (BRIEGER, *B.* 10, 1028). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Alkohol; aus Natriummethyl und CO_2: $CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na$ (WANKLYN, *A.* 111, 234); beim Ueberleiten von CO über Natriummethylat bei 160°. $CH_3ONa + CO = Na.C_2H_3O_2$ (FRÖLICH, *A.* 202, 294). Beim Erhitzen von Acetylenchlorid mit alkoholischem Kali auf 100° (BERTHELOT,

Z. 1869, 683). $C_2H_2Cl_2 + 3KOH = C_2H_3KO_2 + KCl + H_2O$; bei der Oxydation von Acetylen mit Chromsäurelösung, oder durch Sauerstoff und Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur (BERTHELOT, *Bl.* 14, 113): $C_2H_2 + O + H_2O = C_2H_4O_2$; beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Aepfel-, Wein-, Citronen-, Schleimsäure u. a.) mit Aetzkali; bei der trockenen Destillation organischer Substanzen (Holz, Stärke, Zucker... — Holzessig). — *Darstellung.* Alle in der Industrie verwendete Essigsäure wird durch Destillation des Holzes gewonnen, der Tafelessig durch Oxydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten. Bei hoher Alkoholsteuer (wie in England) bereitet man Tafelessig aus Malz (Bieressig), oder man verwendet gereinigten Holzessig.

Holzessig (VÖLCKEL, *A.* 86, 66). Die beim Destilliren des Holzes erhaltene wässerige Flüssigkeit wird vom Theer abgegossen und destillirt. Das Destillat sättigt man mit Kalk und gewinnt durch Destillation zunächst den Holzgeist. Der essigsaure Kalk wird eingedampft, zur Zerstörung harziger Beimengungen schwach geröstet und dann mit Salzsäure destillirt. Zur Bereitung der wasserfreien Essigsäure wird trockenes Natriumacetat mit Vitriolöl destillirt. Linde, Weide, Weifsbuche liefern am meisten (6,1—6,3%), Tanne, Fichte, Föhre am wenigsten (2,4—2,8%) Essigsäure. Dem rohen Holzessig ist sehr wenig Ameisensäure, dagegen mehr Propionsäure und höhere Homologe (bis zu Capronsäure) in stets abnehmender Quantität beigemengt. Bindet man den Essig an Natron, so bleiben die genannten Säuren in der Mutterlauge des Natriumacetats zurück (BARRÉ, *Z.* 1869, 445). KRÄMER und GRODZKI (*B.* 11, 1356) haben auf diese Weise aus Holzessig Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure und daneben zwei Crotonsäuren und eine Säure $C_5H_8O_2$ isolirt.

Weinessig. Schnellessigfabrikation. Der Alkohol kann vermittelst Platinmohr zu Essigsäure oxydirt werden. DÖBEREINER gründete darauf ein Verfahren zur technischen Gewinnung von Essigsäure. Gegenwärtig wird die Oxydation des Alkohols durch Gährung an der Luft in Gegenwart eines Pilzes (Mycoderma aceti) ausgeführt. Während reiner wässeriger Alkohohl an der Luft unverändert bleibt, tritt in Flüssigkeiten wie Bier, Wein, bekanntlich leicht Essigbildung ein. Es wird dies stets da erfolgen, wo die überall vorkommenden Pilzkeime einen zu ihrer Entwickelung günstigen Boden finden. Dort entwickeln sie sich und es tritt Essiggährung ein (PASTEUR, *J.* 1861, 726; 1862, 475). Zur Entwickelung des Mycoderma bedarf es einiger Phosphate (von Kali und Magnesia) und des Ammoniaks. Fehlen diese Körper, wie in reinem Weingeist, so ist kein Wachsthum des Pilzes und damit auch keine Essiggährung möglich. Die Gährung erfolgt nur an der Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Mycodermaschicht untergetaucht — was zuweilen durch die Essigälchen (Anguillula aceti) geschieht — so verliert der Pilz die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol zu übertragen. Die untergetauchte Pilzschicht wird Essigmutter genannt. Eine rasch und normal verlaufende Alkoholsäuerung verlangt die Gegenwart von fertiger Essigsäure und Alkohol. Fehlt es an Letzterem, so bewirkt der Pilz eine totale Oxydation der gebildeten Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser. Eine gelinde Wärme (20—35°) fördert die Essiggährung, eine zu hohe Temperatur (über 50°) tödtet den Pilz und vernichtet alle Gährung.

Bei der Weinessigfabrikation (in Orleans) wird in die Fässer starker Essig und dann Wein gegossen. Die Fässer sind mit Löchern versehen, durch welche die Luft streicht. Es dauert etwa 8 Tage, bis die Säuerung des Weines beendet ist. Der Gehalt des Weines an fremden Bestandtheilen ist die Ursache des besonderen Geschmackes des Weinessigs. Noch mehr Riech- und andere Stoffe enthält der aus Obstsäften gewonnene Essig. Der aus Malz gewonnene Bieressig hat aus ähnlichem Grunde, der vielen stickstoffhaltigen Beimengungen wegen, einen unangenehmen Beigeschmack. Da der Luft in den Fässern nur eine geringe Oberfläche geboten wird, so hat PASTEUR das Verfahren der Weinessigfabrikation dahin abgeändert, dass er auf eine flache Schicht von Essig und Wein eine Mycodermaschicht ausbreitet und jeden Tag neue Mengen Wein (oder Alkohol) zufügt.

Die Essiggährung wird bedeutend beschleunigt, wenn man die alkoholhaltige Flüssigkeit (Branntwein) durch Fässer tropfen lässt, welche mit Kohle, Coaks oder Buchenholzspänen gefüllt sind, die man vorher gehörig mit Essigsäure getränkt hat. Der Alkohol kommt dadurch in eine innigere Berührung mit der Luft, und dem Pilze werden mehr Stützpunkte zur Ausbildung geboten. Es genügt den Alkohol 3—4 mal durchtropfen zu lassen um ihn völlig zu säuern (Schnellessigfabrikation). Durch die lebhafte Oxydation steigert sich die Temperatur im Innern der Fässer auf 38—42°, und man erleidet daher stets einen Verlust (6%) durch Verdunstung.

Die Essigsäure erstarrt bei + 16,75° (RÜDORFF, *B.* 3, 390); 17,5° (SONSTADT, *J.* 1878, 34), und siedet bei 118,1° (cor.) (LINNEMANN, *A.* 160, 214). Spec. Gew. = 1,05533

Bei anhaltendem Einleiten von CO_2 in eine gesättigte, wässrige **Natriumacetatlösung** wird Essigsäure ausgetrieben und $NaHCO_3$ gebildet (SETSCHENOW, *B.* 8, 540).

Saure Natriumacetate: $Na\bar{A}.C_2H_4O_2$. Kubische Krystalle (**VILLIERS**, *Bl.* 29, 153; 30, 175). — $Na\bar{A}.2C_2H_4O_2$. Lange Nadeln (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). **Hält 1 H_2O** (VILLIERS, *Bl.* 29, 153). VILLIERS (*Bl.* 30, 153) beschreibt noch 3 andere **Salze**: $5Na\bar{A}.4C_2H_4O_2$ — $6H_2O$. — $4Na\bar{A}.C_2H_4O_2 + 11H_2O$ und $5Na\bar{A}.2C_2H_4O_2 + 13H_2O$.

Doppelsalze mit Natriumformiat $NaCHO_2.2CH_2O_2 + NaC_2H_3O_2.2C_2H_4O_2$ (**LESCOEUR**, *Bl.* 23, 260). — $Na.CHO_2 + NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$ (FITZ, *B.* 13, 1315). — **$K.C_2H_3O_2$. Zerfliefslich**; **krystallisirt schwer.** Löslich in 0,531 Thln. Wasser bei 2°; in **0,437 Thln. bei 13,9°; in** 0,266 Thln. bei 62° (OSANN). Eine siedend gesättigte Lösung hält auf 1 Thl. **Salz 0,125 Thl. Wasser** **und siedet bei** 169° (BERZELIUS). Löslich in 3 Thln. kaltem und in **2 Thln. heifsem, absoluten Alkohol** (DESTOUCHES). Aus der Lösung des Salzes in Alkohol (von **97—100%**) wird **durch CO_2 viel K_2CO_3 gefällt, indem gleichzeitig** Essigäther gebildet **wird** (**PELOUZE**, *A.* 5, 265). — **Bei der** Elektrolyse einer concentrirten wässrigen Lösung von **Kaliumacetat werden am +**-Pol Aethan, Aethylen C_2H_4 und die Aethylester der Ameisen-, **Essig- und Kohlensäure abgeschieden** (KOLBE, KEMPF, *J. pr.* [2] 4, 46). — Siedep. der **wässrigen Lösungen**: **LEGRAND**, *A.* 17, 37. — **$K.\bar{A}.C_2H_4O_2$**. Prismen. Schmelzp.: 148°. **Kommt bei 200° ins Kochen und zerfällt dabei in neutrales** Acetat und Essigsäure (Darstellung von **reinem Eisessig** [**MELSENS**, *A.* 52, 274]). — $K\bar{A}.2C_2H_4O_2$. Zerfliefsliche Blättchen. Schmelzp.: **112°. Zersetzt sich bei** 170°. Spec. Gew. = 1,40 (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). — $Rb.C_2H_3O_2$. **Blättchen** (**GRANDEAU**, *J.* 1863, 184). — $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (**HAUER**, *J.* **1855, 501**). — $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Kleine, dünne Nadeln (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). **Leicht löslich in Wasser.** Wird daraus durch Alkohol als Gallerte gefällt, die nach 24 Stunden **krystallinisch wird** (VOGEL, *J.* 1860, 309). — Verhalten gegen Cyanquecksilber in der Hitze: NACHBAUR, *A.* **110, 303**. —

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 17,5° (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 296).

% an $Ca(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew.	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	**Spec. Gew.**
5	1,0330	—	**1,0436**
10	1,0492	—	**1,0758**
15	1,0666	—	**1,1120**
20	1,0874	—	**1,1522**
25	1,1130	—	**1,1952**
30	1,1426	—	**1,2402**
35	—	—	**1,2954**
40	—	—	**1,3558**

$Cl.Ca(C_2H_3O_2) + 5H_2O$ (FRITZSCHE, *P.* 28, 123). Krystallisirt monoklin (**HANDL**, *J.* 1861. 438). — $Ca\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 175). — $Sr(C_2H_3O_2)_2$. **Krystallisirt bei 15° mit** $^1/_2H_2O$ und bei grofser Kälte mit $4H_2O$ in monoklinen Säulen (**MITSCHERLICH**). — **$NO_3.Sr.$** $C_2H_3O_2 + 1^1/_2H_2O$ (HAUER, *J.* 1858, 281). Krystallisirt triklin (**ZEPHAROVICH**, *J.* **1860, 309**). — $Sr\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — $3Sr\bar{A}_2.4C_2H_4O_2 + 6H_2O$. — $2Sr\bar{A}_2.3C_2H_4O_2 + 1^1/_2H_2O$ (**VILLIERS**, *Bl.* 30, 176). — $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Platte Säulen (MITSCHERLICH); **trikline Krystalle** (**FITZ**, *B.* 13, 1316). Spec. Gew. = 2,19 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17), und **wasserfrei = 2,440** (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). — Krystallisirt bei 0° mit $3H_2O$ in monoklinen **Säulen** (**MITSCHERLICH**; RAMMELSBERG). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem **Alkohol**. — **Spec.** Gew. der wässrigen Lösungen (s. oben). — Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* **1872, 28**. — Lösungswärme: THOMSEN, *J.* 1873, 67, 68; BERTHELOT, *J.* 1873, 77). — **$NO_3.Ba.C_2H_3O_2$** $+ 4H_2O$ (LUCIUS, *A.* 103, 113). — $Ba\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — $Ba\bar{A}_2.2C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — $Zn\bar{A}_2 + 3H_2O$. Monokline Blättchen (RAMMELSBERG). **Spec. Gew.** = 1,718 (BOEDECKER). Sehr leicht löslich in Wasser. Volumänderung **beim Lösen**: **FAVRE**, VALSON, *J.* 1874, 95. — Schmilzt (wasserhaltig) bei 235—237° und **wasserfrei bei 241—242°**. Sublimirt in (wasserfreien) Krystallen, namentlich bei vermindertem **Drucke** (**FRANCHIMONT**, *B.* 12, 11). — Verhalten in der Hitze: VÖLCKEL, *A.* 34, 220. — **Wird in der Medicin benutzt**. — Aus der wässrigen Lösung wird durch H_2S alles Zink gefällt (**Trennung des Zinks vom Eisen**, Mangan u. s. w.). — $Zn\bar{A}_2.NH_3 + H_2O$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). — $Cd\bar{A}_2 + 3H_2O$. **Monokline** Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 502; HANDL, *J.* 1859, 325). — $Hg_2\bar{A}_2$. Schuppen (**LEFORT**, *A.* **56, 247**). Löslich in 133 Thle. Wasser von 12—15° (GAROT). Entwickelt bei 250—300° **Essigsäure und** Aceton (HEINTZ, *J.* 1856, 485). — $Hg\bar{A}_2$. Tafeln. Löslich in 4 Thln. Wasser **bei 10°** (**GAROT**); in 2,75 Thln. bei 19°; in 1 Thl. kochendem Wasser (STROMEYER); löslich **unter theilweiser Zersetzung** in 17,7 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,811) bei 19° (STROMEYER). — **$Hg\bar{A}_2.2NH_3.H_2O$**. Rechtwinklige Tafeln (HIRZEL, *J.* 1851, 437). — $Hg\bar{A}_2.HgS$. Weifses, **krystallinisches Pulver**. Giebt beim Behandeln mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) ein amorphes, **orangefarbenes Pulver** $Hg\bar{A}_2.2HgS.Hg(NH_2)_2$ (PALM, *J.* 1862, 220).

Das neutrale Aluminiumacetat (Rothbeize für den Kattundruck und Wollenfärberei) ist nur in Lösung bekannt und wird durch Vermischen von Aluminiumsulfat und Bleiacetat bereitet. (Diese Lösung wird auch zur Darstellung wasserdichter Zeuge benutzt.) Wird eine Lösung des neutralen Acetats unter 38° rasch verdampft, so hinterbleibt ein in Wasser lösliches Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 4H_2O$. Bei längerem Stehen dieser Lösung in der Kälte fällt ein unlösliches Salz: $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 5H_2O$, und beim Kochen sofort das ebenfalls unlösliche Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 2H_2O$ nieder (CRUM, *A.* 89, 156). — Durch längeres Stehen einer Lösung von Aluminiumacetat (von 8—9° BAUMÉ) erhielt TISSIER (*J.* 1858, 282) einen krystallinischen Niederschlag $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 6H_2O$, der sich nicht in Wasser und nur wenig in verdünnten Säuren löste. — $Ce\bar{A}_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 187). Kleine Nadeln, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ce_3(C_2H_3O_2)_2O_3(OH)$ (ERK, *J.* 1870, 324). — $Eb\bar{A}_3 + 4H_2O$ (THOMSEN, *B.* 6, 712). — $Tl\bar{A}_3$. Nadeln (CROOKES, *J.* 1863, 255). Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in rhombischen Tafeln (WILLM, *J.* 1865, 254) und aus absolutem Alkohol mit $\frac{1}{2}H_2O$ (CARSTANJEN, *J.* 1867, 281). — $Tl.\bar{A}.C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 64° (LESCOEUR, *Bl.* 24, 516). — $La\bar{A}_3 + 3H_2O$. Nadeln (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — Das basische Lantanacetat wird durch Jod intensiv blau gefärbt (DAMOUR, *A.* 101, 365).

$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Bleizucker, Saccharum Saturni. — *Darstellung.* Wird am vortheilhaftesten durch Lösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt. War hierbei eine gefärbte Säure benutzt worden, so genügt es, der genügend concentrirten Lösung etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzuzusetzen, um die beigemengten Farbstoffe niederzuschlagen (WICHMANN, *J.* 1853, 738). — Gekörntes Blei oder dünne Bleiplatten bei Luftzutritt mit Essigsäure zu behandeln, ist, des Verlustes an Säure wegen, weniger vortheilhaft. — Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,496 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Löslich in 15—16 Thln. (von 80%) bei 19° (PLÖCHL, *B.* 13, 1646). Durch anhaltendes Behandeln mit absolutem Alkohol wird dem Salze alles Krystallwasser entzogen (PAYEN, *A.* 25, 116). — Eine bei 15° gesättigte, wässrige Lösung hält im Liter 387,623 g Salz und zeigt ein spec. Gew. = 1,236673 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 14% (OUDEMANS, *J.* 1868, 29):

% krystall. Salz	Spec. Gew.	% krystall. Salz	Spec. Gew.
1	1,0057	20	1,1399
5	1,0317	25	1,1808
10	1,0659	30	1,2248
15	1,1018	33	1,2525

Lösungswärme des Bleizuckers: THOMSEN, *J.* 1873, 66; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28.

Bleizucker schmilzt bei 75°. Verliert im Vacuum über Vitriolöl alles Krystallwesser. Aus einer wässrigen Bleizuckerlösung wird durch CO_2 um so mehr $PbCO_3$ gefällt, je verdünnter die Lösung ist. Und umgekehrt: je stärker eine Essigsäure ist, um so mehr löst sie Bleicarbonat (BISCHOF, *A.* 20, 177). — Aus concentrirter wässriger Bleizuckerlösung wird durch NH_3 allmählich basisches Salz gefällt; gießt man aber die Bleizuckerlösung in überschüssiges concentrirtes Ammoniak so wird $Pb(OH)_2$ gefällt (PAYEN).

$ClPb.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von frischgefälltem Chlorblei mit Bleizucker und Essigsäure auf 180° (CARIUS, *A.* 125, 87). — Monokline Prismen. Schwer, aber unzersetzt löslich in Eisessig. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in $PbCl_2$ und das in Wasser leicht lösliche Salz $Pb(C_2H_3O_2)_2.ClPb(C_2H_3O_2) + 3H_2O$, welches krystallisirt und durch Eisessig wieder in $ClPb.C_2H_3O_2$ übergeführt wird. — $Br.PbC_2H_3O_2$, kleine monokline Krystalle (C.) — $J.Pb.C_2H_3O_2$, kleine monokline Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2 + Na\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503). — $2Pb\bar{A}_2.PbCl_2.2Na\bar{A}.2NaCl + 2H_2O$ (?) (NICKLES, *J.* 1863, 331). — $Pb\bar{A}_2.2PbO.4K\bar{A}$ (TADDEI, *J.* 1847/48, 548).

Doppelsalz mit Bleiformiat $CHO_2.Pb_2(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Bleiformiat und 3 Thle. Bleizucker in möglichst wenig heißem Wasser (PLÖCHL, *B.* 13, 1645). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Basische Bleiacetate $OH.Pb_2(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Man übergießt Bleizucker wiederholt mit absolutem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heißem, absolutem Alkohol um (PLÖCHL, *B.* 13, 1647). — Perlmutterglänzende, sechsseitige Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in Bleizucker und ein basischeres Salz. — $Pb\bar{A}_2.PbO + 2H_2O$, Bleiessig, *(Acetum Saturni).* Wird durch Auflösen von Bleiglätte in Bleizuckerlösung und Abdampfen bei gelinder Wärme in Nadeln erhalten. Die Auflösung der Glätte erfolgt besonders schnell, wenn die Bleizuckerlösung in einer Silberschale zum Sieden erhitzt wird (ROCHLEDER, *J.* 1858, 283). — Hält nur $1H_2O$ (WITT-

STEIN, *A.* 52, 253). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol von 90%. Reagirt alkalisch: wird durch CO_2 zerlegt. Eine mit Alkohol vermischte Lösung von Bleiessig ist das officinelle GOULARD'sche Wasser, welche meist trübe ist, wegen des darin suspendirten Bleicarbonates. (Zuweilen enthält der Niederschlag aber auch $PbSO_4$, wenn bei der Bereitung des Bleiessigs ein schwefelsäurehaltiges Wasser benutzt worden war.) — $Pb\bar{A}_2.2PbO + H_2O$. *Darstellung.* Durch Lösen von PbO in Bleizucker. Durch Vermischen einer Lösung des neutralen Salzes mit NH_3 wird das Salz in seideglänzenden Nadeln erhalten (PAYEN, *A. ch.* [4] 8, 6; LÖWE, *Z.* 1866, 630). Löslich in 5,55 Thln. Wasser bei 100° (PAYEN, *A.* 25, 124). Unlöslich in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen von Bleizucker auf 280° oder durch Auflösen von PbO in Bleizucker soll ein Salz $2Pb\bar{A}_2.PbO$ entstehen (PAYEN, SCHINDLER), — und durch Behandeln von Bleizuckerlösung mit überschüssigem Ammoniak (BERZELIUS) ein Salz $Pb\bar{A}_2.5PbO + 3H_2O$. Weder WITTSTEIN noch LÖWE vermochten diese beiden Salze darzustellen.

Essigsaures Chromoxyd krystallisirt in hexagonalen Blättchen (SCHABUS). — $Cr(C_2H_3O_2)_3 + H_2O$, grüne Krystalle; — $Cr(C_2H_3O_2)_2(OH)$ (SCHIFF, *A.* 124, 168); — $Cr(C_2H_3O_2)_2(NO_3) + 3H_2O$; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + H_2O$, grüne Blätter; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_5(NO_3) + H_2O$; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)O$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 531). — $[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]_2O.2CrO_3 + 8H_2O$ (ETARD, *Bl.* 27, 250).

$UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ (PÉLIGOT, *A.* 41, 149; WERTHEIM, *Berz. Jahresb.* 24, 212). Rhombische Krystalle (SCHABUS). Krystallisirt unter + 10° mit $3H_2O$ in Quadratoktaëdern (W.) Verliert bei 100° nur $1H_2O$ und den Rest erst bei 275°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bildet sehr leicht Doppelsalze (WERTHEIM; WESELSKY, *J.* 1858, 282). — $UrO_2\bar{A}_2.NH_4\bar{A} + 3H_2O$; — $UrO_2\bar{A}_2.Na\bar{A}$, regelmäſsige Tetraëder. Spec. Gew. = 2,55 (BOEDEKER); — $UrO_2\bar{A}_2.K\bar{A} + H_2O$, quadratische Prismen (vgl. SCHABUS). — $2UrO_2\bar{A}_2.Mg\bar{A}_2 + 8H_2O$ (WRT.). Krystallisirt mit $12H_2O$ in rhombischen Krystallen (WESELSKY). — $2UrO_2\bar{A}_2.Ca\bar{A}_2 + 8H_2O$)WES.); — $UrO_2\bar{A}_2.Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WES.); — $2UrO_2.\bar{A}_2.Ba\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WRT.); — $2UrO_2.\bar{A}_2.Zn\bar{A}_2 + 3H_2O$ (WRT.). Hält $7H_2O$ (WES.); — $2UrO_2\bar{A}_2.Cd\bar{A}_2 + 5H_2O$ (WES.); — $UrO_2\bar{A}_2.Pb\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WRT.).
$Mn\bar{A}_2 + 4H_2O$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG, HAUER, HOCHSTETTER, *J.* 1855, 502). — Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Aus der erwärmten wässrigen Lösung wird durch Chlor oder Brom alles Mangan als Superoxyd gefällt (Trennung des Mangans von den Erden etc.). Dieselbe Reaktion wird in der Färberei ausgeführt. (Bisterbraun). — $2UrO_2\bar{A}_2.Mn\bar{A}_2 + 12H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1858, 283). — $Mn\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — $Fe\bar{A}_2 + 4H_2O$, monokline Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 501); — $Fe\bar{A}_3 + 2H_2O$. Scheidet sich aus einer Lösung des neutralen Acetates bei Winterkälte in dunkelrothen Blättchen ab, die an der Luft zu einem ockergelben Pulver zerfallen (E. MAYER, *J.* 1856, 487). — Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum oder an der Luft bei niederer Temperatur hinterbleibt ein Salz $Fe(C_2H_3O_2)(OH)_2$ (MAYER). Erhitzt man die Lösung des neutralen Acetates längere Zeit zum Kochen, so wird alles Eisen als Oxydhydrat gefällt (Trennung des Eisenoxyds von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel). Auch aus einer blos nahe zum Sieden erhitzten Lösung wird durch etwas Schwefelsäure oder Alkalisulfat alles Eisen gefällt (PÉAN, *J.* 1855, 402). Durch Untersuchung des Spektrums der Lösungen hat BETTENDORFF (*Z.* 1866, 641) nachgewiesen, dass Kaliumacetat und Eisenchlorid sich vollständig umsetzen in KCl und Eisenoxydacetat. — Magnetismus der Lösungen von Eisenoxydacetat und daraus abgeleiteter Gehalt der Lösung an colloïdalem Eisenoxyd: WIEDEMANN, *J. pr.* [2] 9, 161. — Die Lösung des Eisenoxydacetates findet in der Medicin Verwendung. — $Fe(C_2H_3O_2)_2(OH)$, amorph, löslich in Wasser und Alkohol (OUDEMANS, *J.* 1858, 282); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_4.2Fe_2O_3$ (SCHEURER, *Bl.* [1863] 5, 345). — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4Cl_2 + 3H_2O$, gelblichrothe Prismen (SCHEURER). — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3Cl_2(OH) + 3H_2O$ (SCHEURER, *A. ch.* [3] 63, 439); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)_2 + 6H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + 4H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)_4 + 8H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)(OH)_2 + 2H_2O$ (SCHEURER, *J.* 1861, 307); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)_2(OH) + 8H_2O$ (SCH., *Bl.* [1863] 5, 344).

Doppelsalz mit Eisenoxydformiat: $Fe_2(CHO_2)_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)(HO) + 5H_2O$ (SCHEURER, *Bl.* 5, 348). — $Co\bar{A}_2 + 4H_2O$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG). Spec. Gew. = 1,7031 bei 15,7° (STALLO, *B.* 11, 1505); — $2UrO_2\bar{A}_2.Co\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1858, 282). Hält $6H_2O$ (RAMMELSBERG, *J.* 1872, 259). — $Ni\bar{A}_2 + 4H_2O$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS). Spec. Gew. = 1,7443 bei 15,7° (STALLO); — $2UrO_2\bar{A}_2.Ni\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WESELSKY). — $Rh(C_2H_3O_2)_3 + 2^1/_2H_2O$ (CLAUS, *J.* 1860, 213).

$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, (destillirter oder krystallisirter Grünspan). *Darstellung.* Durch Lösen von basischem Grünspan oder von CuO in Essigsäure. Dunkelblaugrüne, monokline, Säulen (SCHABUUS). Spec. Gew. = 1,914 (GEHLEN). Löslich in 13,4 Thln. kaltem Wasser (GEHLEN); in 5 Thln. kochendem Wasser und in 14 Thln. kochendem Weingeist (WENZEL). Die wässrige Lösung verliert beim Kochen Essigsäure. Bei der trocknen Destillation des Salzes entweichen Essigsäure und Aceton. Aus der wässrigen Lösung wird durch SO_2 Kupferoxydulsulfit gefällt (PÉAN, *J.* 1853, 373; PARKMANN, *J.* 1861, 312). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $5H_2O$ in kleinen rhombischen Säulen (WÖHLER, *A.* 17, 137). — $Cu\bar{A}_2.\bar{A} + H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — Verhalten des Kupferacetates: ROUX, *A.* 60, 316. — Lösungswärme:

THOMSEN, *J.* 1873, 67; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Blauer Grünspan $Cu(C_2H_3O_2)(OH) + 2^1/_2 H_2O$. Wird im Grofsen dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essiggährung übergegangenen Weintrestern. — Blaue Schuppen und Nadeln. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser in neutrales und basisches Salz (BERZELIUS). — Der grüne Grünspan ist nach BERZELIUS ein Gemenge von basischen Salzen (wesentlich $2Cu\bar{A}_2.CuO$) mit bis zu 50% CuO. Er wird dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essig getränkten Flanelllappen.

$2Cu\bar{A}_2.CuO + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser und Verdunsten der Lösung; durch Versetzen einer kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH_3, so lange der Niederschlag sich noch löst. — Bläuliche Schuppen oder Pulver (BERZELIUS). — $Cu\bar{A}_2.2CuO + 1^1/_2 H_2O$ (?). *Bildung.* Bleibt beim Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser ungelöst zurück; beim Versetzen der kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH_3 (BERZELIUS); scheidet sich auch beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser oder Alkohol aus (ROUX, *A.* 60, 316). — Hellblaue Schuppen; hellgrünes, schweres Pulver; körniger, schmutziggrüner Niederschlag. (Das so sehr verschiedene Aussehen eines und desselben Salzes ist wohl auf einen wechselnden Wassergehalt zurückzuführen.) — $Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Schiefe, rhombische Oktaëder (SCHIFF, *A.* 123, 43). — $Cu\bar{A}_2 + 4K\bar{A} + 12H_2O$. Blaue, quadratische Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503). — $Ca\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse, dunkelblaue, quadratische Säulen (ETTLING, *A.* 1, 296; SCHABUS, *J.* 1850, 393). — $2HgCl_2.Cu\bar{A}_2CuO$. Tiefblaue Halbkugeln (WÖHLER, *A.* 53, 142). — $2UrO_2\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1872, 259).

Schweinfurter Grün $C_2H_3O_2.Cu(AsO_2).Cu(AsO_2)_2$. — *Darstellung.* Man rührt 10 Thle. Grünspan mit Wasser von 50—55° zum dünnen Brei an, trägt denselben rasch in eine kochende Lösung von 8 Thln. arseniger Säure in 100 Thln. Wasser ein und setzt noch etwas Essigsäure hinzu (EHRMANN, *A.* 12, 92). — Grünes Krystallpulver, unlöslich in Wasser. Feste Alkalien scheiden zunächst Kupferoxydhydrat ab, welches aber beim Kochen in Oxyd und dann in rothes Oxydul übergeht, indem gleichzeitig die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird.

$AgC_2H_3O_2$. Glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Spec. Gew. = 3,1281 (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 38, 138). Löslich in 97,84 Thln. Wasser von 14° (FITTIG, KACHEL, *A.* 168, 292). Hinterlässt beim Glühen reines Silber. — Bromdampf zerlegt trocknes Silbersalz in CO_2, AgBr und Methylbromid (?) (BORODIN, *A.* 119, 123). — Jod wirkt beim Erwärmen heftig ein und bildet AgJ, CO_2, Methylacetat, Acetylen, Wasserstoff und Essigsäure. 1. $2CH_3CO_2Ag + 2J = CH_3CO_2.CH_3 + 2AgJ + CO_2$. 2. $4CH_3CO_2Ag + 4J = C_2H_2 + H_2 + 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 4AgJ$. In wässriger Lösung entstehen AgJ, $AgJO_3$ und Essigsäure $6AgC_2H_3O_2 + 6J + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6C_2H_4O_2$ (BIRNBAUM, *A.* 152, 111). Lösungswärme des Silberacetates: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 und 94. Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28. — $UrO_2(C_2H_3O_2)_2.Ag(C_2H_3O_2) + H_2O$. Quadratische Prismen (WERTHEIM, *Brzl. Jahresb.* 24, 214).

Methylester $CH_3.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Man destillirt 3 Thle. Holzgeist mit 14,5 Thln. entwässertem Bleizucker und 5 Thle. concentrirter Schwefelsäure (KOPP, *A.* 55, 181). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 56,3°; spec. Gew. = 0,9562 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 217). — Chlor wird von Methylacetat in der Kälte absorbirt unter Bildung von $CH_3.CO_2.CH_2Cl$, einer bei 115—116° (i. D.) siedenden Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,1953 bei 14,2°, welche durch Wasser in HCl und Essigsäure zersetzt wird. Mit alkoholischem Kaliacetat erhält man daraus Methylendiacetat $CH_2(C_2H_3O_2)_2$ (HENRY, *B.* 6, 739). Bei längerer Einwirkung von Chlor auf Methylacetat entsteht $CH_3.CO_2.CHCl_2$; flüssig; Siedep.: 145—148°; spec. Gew. = 1,25; zerfällt mit Wasser in HCl, Essigsäure und Ameisensäure (MALAGUTI, *A.* 32, 47). Durch anhaltendes Chloriren im Sonnenlicht erhält man Perchlormethylacetat $C_3Cl_6O_2$, identisch mit Perchloräthylformiat. — Brom wirkt in der Kälte nicht auf Methylacetat; beim Erhitzen auf 170° werden Brommethyl und Bromessigsäuren gebildet (GRIMAUX, *B.* 7, 736, 738). — Natrium zersetzt das Methylacetat in Holzgeist und acetylessigsaures Methyl: $2CH_3.CO_2.CH_3 = CH_3.OH + CH_3CO.CH_2.CO_2.CH_3$ (BRANDES, *Z.* 1866, 454).

Aethylester (Essigäther) $C_2H_5.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Man mengt 130,5 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 65,5 Thln. Weingeist (90%), giebt allmählich 100 Thle. entwässertes Natriumacetat hinzu und destillirt aus dem Wasserbade. — Man erwärmt concentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt allmählich ein Gemisch von 60 Thln. Eisessig und 46 Thln. Alkohol (93%) zufliefsen (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1177; PABST, *Bl.* 33, 350, empfiehlt gleiche Volumen Essigsäure von 93% und Alkohol von 96% anzuwenden). Der überdestillirte Aether wird mit Sodalösung geschüttelt und mit Chlorcalcium entwässert. Völlig rein wird der Aether nur durch Destillation über Natrium erhalten (GEUTHER, *J.* 1863, 323). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 72,78° (GEUTHER); spec. Gew. = 0,9051 bei 0° (FRANKENHEIM), = 0,8981 bei 15° (Wasser von 4° = 1, MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Löslich in 17 Thln. Wasser bei 17,5°; 28 Thle. Essigäther lösen 1 Thl. Wasser. Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt der Essigäther in Aethylen und Essigsäure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9,

325). — Wird von Kalk (CaO) bei 200° völlig absorbirt, wahrscheinlich nach der Gleichung $2C_4H_8O_2 + 2CaO = Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(C_2H_5O)_2$. Beim Erhitzen mit BaO auf 250—280° entstehen Buttersäure und andere Produkte (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). — **Essigäther** vereinigt sich direkt mit $^1/_2$, 1 und 2 Mol. Titanchlorid zu krystallisirten Verbindungen (DEMARÇAY, *J.* 1873, 515). Essigäther verbindet sich mit Brom zu $2(CH_3.CO_2.C_2H_5).3Br$ (Siedep.: 40—45° im Vacuum) und $CH_3.CO_2.C_2H_5.Br_2$ (flüssig, zerfällt bei 140—150° in C_2H_5Br, HBr und $CH_2Br.CO_2H$. SCHÜTZENBERGER, *B.* 6, 71; CRAFTS, *A.* 129, 50). Erhitzt man Essigäther mit 4 Atomen Brom auf 160°, so erhält man C_2H_5Br, wenig gebromtes Bromäthyl, eine sehr kleine Menge $CHBr_2.CO_2.C_2H_4Br_2$ und Dibromessigsäure (CARIUS, *B.* 3, 336; STEINER, *B.* 7, 506; URECH, *B.* 13, 1690). Chlor und Essigäther: SCHILLERUP, *A.* 111, 129.

Natrium spaltet den Essigäther in Alkohol und Acetylessigsäureester. Ebenso wirkt Natriumalkoholat bei 130° (GEUTHER, *Z.* 1868, 652).

Essigsaures Trichloräthyl $CHCl_2.CHCl.C_2H_3O_2$. Siehe Chloracetylaldehyd.

Perchloressigsäureäthyläther $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2$. Siehe Trichloressigsäure.

Bromderivate des Essigäthers. Siehe Aldehyd.

Der Essigäther wird in der Medicin benutzt.

Propylester $C_3H_7.C_2H_3O_2$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 102°; spec. Gew. = 0,910 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 153, 262; ROSSI, *A.* 159, 81), = 0,8992 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 30).

2. Isopropylester. Siedep.: 90—93° (FRIEDEL, *A.* 124, 327).

Butylester $C_4H_9.C_2H_3O_2$. 1. Normalbutylester. Siedep.: 124,4° (LINNEMANN, *A.* 161, 193); spec. Gew. = 0,9000 (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 170), = 0,8768 bei 23° (LINNEMANN).

2. Isobutylester. Siedep.: 116,5°; spec. Gew. = 0,9052 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 282).

3. Mit secundärem Butyl. Siedep.: 111—113° (LUYNES, *J.* 1864, 501); spec. Gew. = 0,892 bei 0° (LIEBEN, *A.* 150, 112).

4. Mit tertiärem Butyl. Siedep.: 93—96° (BUTLEROW, *A.* 144, 7).

Amylester $C_5H_{11}.C_2H_3O_2$. 1. Mit Normalamyl. Siedep.: 148,4° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8963 bei 0°, = 0,8792 bei 20° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74).

2. Mit Isoamyl *(Fuselöl)*. Siedep.: 137,6° bei 745 mm (KOPP), 138,6° bei 744 mm (inaktiv, BALBIANO), 140° (SCHORLEMMER, *J.* 1866, 527); spec. Gew. = 0,8837 bei 0°, = 0,8762 bei 15° (Wasser von 4° = 1; MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Giebt beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 240° Essigsäureäthylester (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 207).

3. Methylpropylcarbinolester. Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 0,9222 bei 0° (WÜRTZ, *A.* 148, 132); Siedep.: 130—135° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 476), 134—137° (SCHORLEMMER, *A.* 161, 269).

4. Methylisopropylcarbinolester. Siedep.: 125° (WÜRTZ, *A.* 129, 367).

5. Diäthylcarbinolester. Siedep.: 132° bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,909 bei 0° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 175, 366).

6. Dimethyläthylcarbinolester. Siedep.: 124—124,5° bei 749 mm; spec. Gew. = 0,8909 bei 0°, = 0,8738 bei 19° (FLAVITZKY, *A.* 179, 348).

Hexylester $C_6H_{13}.C_2H_3O_2$. 1. Mit Normalhexyl (aus Heracleumöl). Siedep.: 169 bis 170° (i. D.); spec. Gew. = 0,889 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 163, 197).

2. Aus gechlortem Diisopropyl. Siedep.: 155—160° (SILVA, *B.* 6, 147).

3. Methylbutylcarbinolester (aus Mannit). Siedep.: 155—157° (cor.); spec. Gew. = 0,8778 bei 0° (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150; LIEBEN, *A.* 178, 20).

4. Aethylpropylcarbinolester. Siedep.: 149—151° (OECHSNER, *B.* 9, 193).

5. Ester des Pinakolinalkohols. Siedep.: 140—143° (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

6. Aus gechlortem (Petroleum-)Hexan (Siedep.: 68°). Siedep.: 145° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527).

Heptylester $C_7H_{15}.C_2H_3O_2$. 1. Aus gechlortem Petroleumheptan (Siedep.: 98°). Siedep.: 179—180° (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315).

2. Aus Oenanthylalkohol. Siedep.: 191,5° bei 758,5 mm. Spec. Gew. = 0,874 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 4).

Methylpentylcarbinolester. Siedep.: 169—171° (SCHORLEMMER, *A.* 188, 254).
Methylisoamylcarbinolester. Siedep.: 166—168°; spec. Gew. = 0,8595 bei 23°, gegen Wasser von 17,5° (ROHN, *A.* 190, 312).

Octylester $C_8H_{17}.C_2H_3O_2$. 1. Mit Normaloctyl, aus Heracleumöl. Siedep.: 206 bis 208°; spec. Gew. = 0,8717 bei 16°. Bildet den Hauptbestandtheil des Oeles der Früchte von Heracleum spondylium (ZINCKE, *A.* 152, 2).
2. Mit secundärem Octyl (Methylhexylcarbinol, aus Ricinusöl). Siedep.: 193° (BOUIS, *J.* 1855, 526).
3. Aus Caprylenhydrat. Siedep.: 163—180°; spec. Gew. = 0,822 bei 0° (CLERMONT, *Z.* 1868, 492).
4. Aus Petroleumoctan. Siedep.: 190—195° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

Nonylester $C_9H_{19}.C_2H_3O_2$. 1. Aus Petroleumnonan. Siedep.: 208—212° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).
2. Essigsaures Nonyl (aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium). Siedet bei 207—213° (LOURENÇO, AGUIAR).

Decylester $C_{10}H_{21}.C_2H_3O_2$ (Isocaprinalkohol, aus Isovaleraldehyd und Na. BORODIN, *J.* 1864, 338). — Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,883 bei 0°. — Das Acetat des Decylalkohols, aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium, siedet bei 228—235° (LOURENÇO, AGUIAR).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_2H_3O_2$ (aus Wallrath). Nadeln. Schmelzp.: 18,5° (BECKER, *A.* 102, 220); Siedep.: 220—225° bei 202,5 mm; spec. Gew. = 0,858 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 284).

Isocerylester $C_{27}H_{55}.C_2H_3O_2$. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 57° (KESSEL, *B.* 11, 2114).

3. Propionsäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5.CO_2H$.

Vorkommen. In den Früchten von Gingko biloba (BÉCHAMP, *A.* 130, 364); im Schweiße; im Holzessig (ANDERSON, *J.* 1866, 310; BARRÉ, *J.* 1869, 515). — *Bildung.* Bei der Oxydation des Metacetons mit Chromsäure (GOTTLIEB, *A.* 52, 121) — daher früher Metacetonsäure genannt; beim Gähren des Glycerins mit Hefe (REDTENBACHER, *A.* 57, 174) und bei der Oxydation des Glycerins durch Ozon in Gegenwart von Alkali (GORUP, *A.* 125, 211); beim Schmelzen von Angelikasäure mit Aetzkali (CHIOZZA, *A.* 86, 262); aus Akrylsäure und Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 125, 317); bei der Reduktion von Milchsäure durch Jodwasserstoff (LAUTEMANN, *A.* 113, 217); bei der Oxydation von Isovaleriansäure mit $KMnO_4$ (NEUBAUER, *A.* 106, 67); Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ zerfällt, in Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propionsäure (SEEKAMP, *A.* 133, 253); aus Natriumäthyl und Kohlensäure (WANKLYN, *A.* 107, 125); beim Erhitzen von Jodäthyl, Zink und trockener Pottasche auf 170° (KOLBE, *A.* 113, 298); aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat entsteht bei 100° sehr wenig Propionsäure (HAGEMANN, *B.* 4, 877); lässt man die Einwirkung bei 160—190° vor sich gehen, so entstehen namhafte Mengen Propionsäure, neben Ameisensäure und Essigsäure (FRÖLICH, *A.* 202, 290); beim Erhitzen von Natriumoxalat mit trockenem Natriumalkoholat (VAN'T HOFF, *B.* 6, 1107); bei der durch gewisse Spaltpilze bewirkten Gährung von milchsaurem (oder äpfelsaurem) Kalk (FITZ, *B.* 11, 1896; *B.* 12, 479; vergl. STRECKER, *A.* 92, 80).

Darstellung. 1. Durch Oxydation von Propylalkohol mit Chromsäure. Man mengt 400 g $K_2Cr_2O_7$ mit 11 Liter Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt, unter fortwährendem Kühlen, ein erkaltetes Gemisch von 122 g Propylalkohol, 500 g H_2O und 500 g H_2SO_4 in kleinen Antheilen hinzu. Die gebildete Propionsäure wird abdestillirt, an Natron gebunden und das trockne Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 75).

2. Cyanäthyl wird mit Schwefelsäure, welche zuvor mit $^3/_7$ ihres Gewichts Wasser vermischt ist, in kleinen Antheilen versetzt und nach zwölfstündigem Stehen 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und zerlegt das trockne Natriumpropionat durch gasförmige Salzsäure (LINNEMANN, *A.* 148, 251). BECKURTS, OTTO (*B.* 10, 262) wenden auf 1 Thl. Cyanäthyl 3 Thle. eines Gemenges von 3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O an. Die Säure wird abgehoben und direkt destillirt.

3. 60 g Jod werden in 140 ccm Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff in HJ übergeführt, mit 60 g syrupdicker Milchsäure vermischt und 100 g Flüssigkeit abdestillirt. Den Rückstand kocht man 4 Stunden lang am Rückflusskühler, giebt das 100 g betragende Destillat in die Retorte, leitet Schwefelwasserstoff ein, destillirt wieder 100 g Flüssigkeit ab u. s. w. Man wiederholt die ganze Operation 6—7 mal und destillirt dann die Propionsäure ab (FREUND, *J. pr.* [2] 5, 446). — Man kocht anhaltend ein Gemenge von wässriger Milchsäure mit Jod und (rothem) Phosphor (?).

Stechend riechende Flüssigkeit, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Siedep.: 140,7° (cor.); spec. Gew = 0,9961 bei 19° (LINNEMANN, *A.* 160, 217). Wird bei — 21° nicht fest. Die Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, das Silbersalz am wenigsten.

Salze: WRIGHTSON, *A.* 90, 45; STRECKER, *A.* 92, 80; SESTINI, *Z.* 1871, 34; FITZ, *B.* 13, 1312.

$NH_4.C_3H_5O_2$ und $NH_4C_3H_5O_2.C_3H_6O_2$ (SESTINI). — $Na\bar{A}$. Löslich in 30—34 Thln. kochendem, absoluten Alkohol und in 42 Thln. bei 20°. Hält 1 H_2O (STR.). — $K\bar{A}$ (STR.). — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen, löslich in 1,87 Thln. Wasser bei 17° (LINNEMANN, *A.* 160, 220). — $Ca\bar{A}_2 + Sr\bar{A}_2$. Tetragonale Pyramiden (FITZ). — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen, löslich in 1,67 Thln. Wasser von 17° (L.). Rhombische Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1878, 692). — $Mg\bar{A}_2 + Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Reguläre Krystalle (FITZ). — $Ca\bar{A}_2 + Ba\bar{A}_2$. Reguläre Oktaëder (F.). — $Pb.\bar{A}_2$. Amorph, in Wasser leicht löslich. — Verdunstet man wässrige Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd im Wasserbade, so kann durch kaltes Wasser, aus dem Rückstande, ein basisches Salz $3Pb(C_3H_5O_2)_2.4PbO$ ausgezogen werden. Beim Kochen der Lösung fällt dasselbe krystallinisch nieder, löst sich aber wieder beim Erkalten. Es löst sich bei 14° in 8 bis 10 Thln. Wasser (Trennung der Propionsäure von Essigsäure, Ameisensäure, Butter- und Akrylsäure (LINNEMANN). — $Mg\bar{A}_2 + Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Reguläre Krystalle (F.). — $Ca\bar{A}_2 + Pb\bar{A}_2$. Tetragonale Krystalle (F.) — $Cu\bar{A}_2 + H_2O$ (STR.). Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH; SCHABUS, *J.* 1854, 441). — $Ag\bar{A}$. Blätter oder Nadeln, löslich in 119 Thln. Wasser bei 18° (L.).

Methylester $CH_3.C_3H_5O_2$. Siedep.: 79,5°; spec. Gew. = 0,9578 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_5O_2$. *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 18 Thln. Propionsäure, 4 Thln. Schwefelsäure und 24 Thln. Alkohol (von 95%) (SESTINI). — Siedep.: 98,8° (cor.); spec. Gew. = 0,9139 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 291), = 0,8964 bei 16° (LINNEMANN). Natrium erzeugt Propionylpropionsäureester $(C_3H_5O).C_3H_4O_2.C_2H_5$.

Propylester $C_3H_7.C_3H_5O_2$. Siedep.: 122,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8885 bei 13° (LINNEMANN, *A.* 161, 31); Siedep.: 124,8 (cor.); spec. Gew. = 0,9022 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 271).

Normalbutylester $C_4H_9.C_3H_5O_2$. Siedep.: 146° (cor.); spec. Gew. = 0,8828 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 194).

Isobutylester $C_4H_9.C_3H_5O_2$. Siedep.: 135,7°; spec. Gew. = 0,8926 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 283).

4. Buttersäuren $C_4H_8O_2$.

1. **Normale** $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL). Die Butter enthält 2% buttersaures Glycerin; beim Ranzigwerden der Butter wird die Buttersäure zum Theil frei. Im rohen Holzessig. Im Schweiſs (SCHOTTIN, *J.* 1852, 704). In der Fleischflüssigkeit (SCHERER, *A.* 69, 196). Im Dickdarminhalte, in den festen Excrementen. In der Flüssigkeit, welche die Laufkäfer von sich geben (PELOUZE, *J.* 1856, 716). Als buttersaures Hexyl im Oele der Früchte von Heracleum giganteum. Die Früchte von Pastinaca sativa enthalten buttersaures Octyl. — *Bildung.* Buttersäure tritt häufig bei Fäulniss und Gährungen in neutralen Flüssigkeiten auf, und ist daher im (Limburger) Käse enthalten (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85; ILJENKO, *A.* 63, 268). Feuchtes Fibrin liefert bei der Fäulniss essig- und buttersaures Ammoniak (WÜRTZ, *A.* 52, 291). — Milchsaurer Kalk geht bei Gegenwart von Käse oder Fleisch in buttersauren Kalk über, wobei CO_2 und H entweichen: $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H$. Daneben entstehen Essigsäure und Capronsäure (GRILLONE). Bei der Gährung des mit Calciumcarbonat versetzten Glycerins durch einen Schizomyceten entsteht Buttersäure, neben Normalbutylalkohol und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, 1348). Die Albuminate geben bei der Oxydation mit Chromsäure (GUCKELBERGER, *A.* 64, 68) und die Fette bei jener durch Salpetersäure, Buttersäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 49). Buttersäure wird bei der Oxydation von Coniin gebildet (BLYTH, *A.* 70, 89). Löst man Natrium in Essigäther und behandelt das Produkt mit Jodäthyl, so entsteht Buttersäureester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 218), indem zunächst Aethylacetylessigäther gebildet wird, welcher mit freiem Essigäther und dem gleichzeitig vorhandenen Natriumalkoholat sich in Buttersäureester und Natriumbutyrat umsetzt. $\left.\begin{matrix}(CH_3CO)\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = 2C_2H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaC_2H_3O_2$ (GEUTHER, *J.* 1868, 514). — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205°. $C_2H_5ONa + C_2H_3O_2Na + CO = NaC_4H_7O_2 + Na.CHO_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 306). — Beim Erhitzen von Essigäther mit CaO auf 250—280° entsteht neben anderen Produkten Buttersäure (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134).

Darstellung. Durch Gährung von milchsaurem Kalk. 5 Kilo Reis (oder Stärke) werden mit 60 Liter Wasser einige Stunden gekocht. Nach dem Erkalten giebt man 60 g Malz in 2 Liter Milch zerrührt, 1 Kilo fein zerschnittenes Fleisch und 2 Kilo Kreide hinzu. Das Gemenge bleibt einige Wochen bei 25—30° unter zeitweiligem Umrühren stehen (GRILLONE, *A.* 165, 127). Hat die Gasentwickelung aufgehört, so filtrirt man und kocht das Filtrat. Hierbei fällt Calciumbutyrat nieder, während Acetat und Capronat in Lösung bleiben. Das Kalksalz wird siedend heifs abfiltrirt und mit conc. HCl zerlegt. Oder man fällt die Lösung des Kalksalzes mit Soda, dampft das Filtrat ein, zerlegt das Natronsalz mit Schwefelsäure und fraktionirt die rohe Buttersäure. Zur Reinigung löst man die Buttersäure in Wasser, filtrirt von der öligen Capronsäure ab, neutralisirt mit Kalk und dampft die Lösung des Kalksalzes ein. Das sich dabei ausscheidende Kalksalz wird abgeschöpft und mit Salzsäure zerlegt (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146).

100 g Kartoffelstärke werden mit 2 Liter Wasser von 40° übergossen, dazu 0,1 g phosphorsaures Kali, 0,02 g schwefelsaure Magnesia, 1 g Salmiak und 50 g kohlensaurer Kalk und eine Spur des Bacillus subtilis gefügt. Nach zehntägigem Stehen bei 40° werden 1 g Weingeist, 34,7 g Buttersäure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure erhalten. Den Bacillus subtilis gewinnt man durch Bewegen einer Hand voll Heu in $^1/_4$ Liter Wasser und 5 Minuten langes Kochen der abgeseihten Flüssigkeit (FITZ, *B.* 11, 52).

Der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Im verdünnten Zustande haben ihre Dämpfe einen unangenehmen Geruch. Siedep.: 162,3° (cor. LINNEMANN, *A.* 160, 228); 163,2° bei 748,7 mm (LIEBEN, ROSSI) Spec. Gew. = 0,9886 bei 0°; = 0,9580 bei 14° (L.). Siedep.: 161,5—162,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,9587 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 19). Erstarrt bei — 19° blättrig. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim anhaltenden Kochen von Buttersäure mit starker Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. Durch concentrirtes Chromsäuregemisch wird Buttersäure zu CO_2 und Essigsäure oxydirt (GRÜNZWEIG; HECHT, *B.* 11, 1053). Beim Kochen von Buttersäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure treten buttersaures Propyl und wenig buttersaures Aethyl auf (VEIEL, *A.* 148, 164). Verhalten gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 166. — Beim Glühen mit Zinkstaub liefert Buttersäure: Wasserstoff, CO, C_3H_6 mit Ketone (darunter Butyron) (JAHN, *M.* 1, 703).

Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Man bindet die Säuren an Baryt und behandelt die trocknen Barytsalze mit absolutem Alkohol. 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 30° 0,055 Thl. Baryumformiat, 0,284 Thl. Acetat, 2,61 Thle. Propionat und 11,717 Thle. Butyrat (LUÇK, *Fr.* 10, 185).

Salze: CHEVREUL; PELOUZE, GÉLIS, *A.* 47, 248. $Na.C_4H_7O_2$ (CH.). — $K.\bar{A}$ (CH.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen (P., G.). — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in rhombischen Blättchen, aus kochenden Lösungen in rhombischen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 18,1 Thle. wasserfreies Salz (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 203); 1 Thl. Salz löst sich bei 14° in 3,5 Thln. Wasser (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 177). Das Salz löst sich in heißem Wasser weniger als in kaltem; beim Kochen der kaltgesättigten wässrigen Lösung wird es fast völlig ausgefällt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf. Die Ausscheidung beginnt bereits bei 30°. — $Sr.\bar{A}_2$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 39,2 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallisirt wie das Calciumsalz. Löslich in 2,45 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.). — $Ba\bar{A}_2.Ca\bar{A}_2$. Reguläre Oktaëder (FITZ, *B.* 13, 1314). — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 10,7 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen ein basisches Salz ab. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 130°) (P., G.). Sehr langsam erstarrendes Oel (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 361; BULK, *A.* 139, 66). — $Cu\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (CH.; P., G.). Krystallisirt mit $1H_2O$ triklin (ALTH, *A.* 91, 176). — $Cu\bar{A}_2.2Cu(AsO_2)_2$ (WÖHLER, *A.* 94, 44).

Silbersalz $AgC_4H_7O_2$ krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in monoklinen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,413 Thle. Salz (G.); 1 Thl. Salz löst sich in 200 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.).

Methylester $CH_3.C_4H_7O_2$. Siedep.: 102,5—103,5° (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1358); spec. Gew. = 0,9091 (KOPP, *A.* 95, 315). Siedep.: 101°; spec. Gew. = 0,9475 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_2$. Siedep.: 121,1° (cor.); spec. Gew. = 0,8978 bei 18° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 178).

Propylester $C_3H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 143,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8789 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 116, 33).

Isopropylester $C_3H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0°, = 0,8652 bei 13° (SILVA, *A.* 153, 135).

Normalbutylester $C_4H_9.C_4H_7O_2$. Siedep.: 164,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8760 bei 12°

(LINNEMANN, *A.* 161, 195). Siedep.: 165,5° bei 735,7 mm; spec. Gew. = 0,8885 bei 0°, = 0,8717 bei 20° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 170).

Isobutylester $C_4H_9.C_4H_7O_2$. Siedep.: 150—153° bei 722 mm; spec. Gew. = 0,8798 bei 0°, = 0,8664 bei 16° (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 207).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_4H_7O_2$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,852 bei 15° (DELFFS, *A.* 92, 278).

Hexylester (aus Heracleumöl) $C_6H_{13}.C_4H_7O_2$. Siedep.: 201—206° (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 198).

Octylester $C_8H_{17}.C_4H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Oele der Früchte von Pastinaca sativa. — Siedep.: 244—245°; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°, = 0,8692 bei 15° (RENESSE, *A.* 166, 80).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_4H_7O_2$. Schmelzp.: 20°; Siedep.: 260—270° bei 202,5 mm; spec. Gew. = 0,856 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 285).

2. **Isobuttersäure** $(CH_3)_2.CH.CO_2H$ (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 361; GRÜNZWEIG, *A.* 162, 193). *Vorkommen.* Frei, neben Ameisensäure, Essigsäure, wenig Capron- und Benzoësäure, im Johannisbrod (Früchte von Siliqua dulcis) (GRÜNZWEIG); in der Wurzel von Arnica montana (SIGEL, *A.* 170, 345); im Römisch-Kamillenöl (KOPP, *A.* 195, 85), als isobuttersaures Isobutyl (?) (KÖBIG, *A.* 195, 96); in den menschlichen Excrementen (BRIEGER, *B.* 10, 1029). — *Bildung.* Aus Cyanisopropyl und Kali. — Bei der Einwirkung von 2 Atomen Natrium auf 1 Mol. Essigäther und Behandeln des Produktes mit Jodmethyl entsteht isobuttersaures Aethyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 337). Durch sehr häufiges Erhitzen einer wässrigen Lösung von normalbuttersaurem Kalk entsteht etwas isobuttersaures Salz (ERLENMEYER, *A.* 181, 126). — *Darstellung.* In ein Gemenge von 135 g $K_2Cr_2O_7$, 200 g H_2SO_4 und 1 Liter H_2O werden, unter beständigem Kühlen, 40 g Isobutylalkohol eingetragen. — Man mischt 300 g Isobutylalkohol mit 540 g H_2SO_4 und 1500 g H_2O und trägt, unter Kühlung, allmählich 400 g feingepulvertes $K_2Cr_2O_7$ ein. Die gebildete Aetherschicht (isobuttersaures Isobutyl) wird abgehoben und tropfenweise auf Aetzkali (55 Thle. auf 100 Thle. des Aethers) gegossen, das mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Wasser versetzt ist. Das trockne Kalisalz übergiefst man mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Wasser und fügt allmählich concentrirte Schwefelsäure hinzu (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 366). — Der Buttersäure ähnlich, aber weniger unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 155,5°; spec. Gew. = 0,9697 bei 0° (PIERRE, PUCHOT); = 0,9503 bei 20° (LINNEMANN, *A.* 162, 9); = 0,9208 bei 50°; = 0,8965 bei 100° (M.). Siedep.: 153,5—153,8° bei 750,3 mm (BRÜHL, *A.* 200, 180). Löst sich in 5 Thln. Wasser bei 20° (Unterschied von der Normalbuttersäure, welche sich auch mit wenig Wasser mischt (L.). — Beim Erhitzen mit Chromsäurelösung auf 140° werden CO_2 und Aceton gebildet (POPOW, *Z.* 1871, 4) und daneben Essigsäure (GRÜNZWEIG, SCHMIDT, *B.* 7, 1363). Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht α-Oxyisobuttersäure (R. MEYER). Das Calciumsalz liefert bei der trocknen Destillation: Diisopropylketon, das Keton $CH_3.CO.C(CH_3)_3$, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure und eine bei 150—152° siedende, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit $C_7H_{12}O$ (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572).

Die Salze sind in Wasser leichter löslich, als jene der normalen Säure. — $Mg\bar{A}_2$ (bei 100°) (M.). — $Ca(C_4H_7O_2)_2.5H_2O$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 36 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 44,1 Thle. wasserhaltiges Salz (G.). — $Ba\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle (FITZ, *B.* 13, 1316). — Doppelsalz mit Baryumacetat $C_2H_3O_2Ba.C_4H_7O_2 + {}^1/_2H_2O$ (FITZ). — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 17,3 Thle. krystallisirte Salze (G.). In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem (R. MEYER, *B.* 11, 1790). — $Pb\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln, löslich in 11 Thln. Wasser bei 16°. Schmilzt unter kochendem Wasser (M.). — $Ag\bar{A}_2$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in tafelförmigen Blättchen (charakteristisch). 100 Thle. Wasser lösen 0,928 Thl. bei 16° (G.).

Methylester $CH_3.C_4H_7O_2$. Siedep.: 93°; spec. Gew. = 0,9056 bei 0° (PIERRE, PUCHOT).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_2$. Siedep.: 113°; spec. Gew. = 0,890 bei 0° (P., P.).

Isobutylester $C_4H_9.C_4H_7O_2$. Siedep.: 147,5° (SCHMIDT, *B.* 7, 1362); spec. Gew. = 0,8752 bei 0° (GRÜNZWEIG). — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1693.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_4H_7O_2$. Siedep.: 170,5°; spec. Gew. = 0,8769 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 288).

5. Säuren $C_5H_{10}O_2$.

1. **Normale Valeriansäure** (Propylessigsäure) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 48). *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1358). — *Bildung.* Aus normalem Cyanbutyl und Aetzkali; durch Erhitzen von β-Jodpro-

pionsäure mit Jodäthyl und Silber auf 150—180° (Schneider, *Z.* 1869, 342); bei der Oxydation von α-Normaloxycapronsäure mit Chromsäure (Erlenmeyer, *B.* 9, 1840; vergl. Ley, *B.* 10, 231); bei der Gährung von milchsaurem Calcium durch Spaltpilze (Fitz, *B.* 13, 1309). — Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 184—185° bei 736 mm; spec. Gew. = 0,9577 bei 0°, = 0,9415 bei 20°, = 0,9284 bei 40°, = 0,9034 bei 99,3°. 1 Vol. Säure löst sich bei 16° in 27 Vol. Wasser (L., R.).

$Ca(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$. Blättchen; ist bei 70° am schwersten löslich in Wasser; bei 20° enthalten 100 Thle. Lösung 8,08 Thle. wasserfreies Salz. Hält $1^1/_2 H_2O$ (Schorlemmer, *A.* 161, 270). — $Ba\bar{A}_2$. Blättchen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung halten bei 10° 16,91 Thle. Salz. Krystallisirt mit $1^1/_2 H_2O$ (Schorlemmer). — $Zn\bar{A}_2$. Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 24—25° 2,54 Thle. Salz. — $Mn\bar{A}_2 + H_2O$. In kaltem Wasser viel leichter löslich, als in heifsem. — $Cu\bar{A}_2$. Kleine, dunkelgrüne Krystalle; in kaltem Wasser löslicher, als in heifsem.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: 144,6° bei 736,5 mm; spec. Gew. = 0,894 bei 0°, = 0,8765 bei 20° (L., R., *A.* 165, 117).

2. **Isovaleriansäure** (Isopropylessigsäure) $(CH_3)_2.CH.CH_2.COH$ (Erlenmeyer, Hell, *A.* 160, 257). *Vorkommen.* In der Wurzel von Valeriana officinalis (Grote, *Brzl. Jhrsb.* 11, 225; Trommsdorff, *A.* 4, 229), von Angelica Archangelica (Meyer, Zenner, *A.* 55, 328), von Athamanta Oroselinum; in den Beeren und der Rinde von Viburnum opulus (Chevreul; Moro, *A.* 55, 330); im Thrane von Delphinus globiceps und von Delph. phocoena („Phocensäure") (Chevreul). — *Bildung.* Beim Faulen von Albuminaten, daher im alten Käse (Iljenko, *A.* 63, 269); bei der Oxydation von Albuminaten und Leim (Guckelberger, *A.* 64, 71) mit Chromsäure. Aus Cyanisobutyl (Erlenmeyer, *A. Spl.* 5, 337); aus Essigäther, durch successives Behandeln mit Natrium und Isopropyljodid (Frankland, Duppa, *A.* 145, 84. — *Darstellung.* Die officinelle Valeriansäure wird theils aus der Baldrianwurzel, theils durch Oxydation des Fuselöls bereitet. Im ersten Falle (Ac. valerianicum e radice) wird die Wurzel mit Wasser unter Zusatz von etwas Phosphorsäure (Hager) destillirt. Es geht eine wässrige Säure sammt einem darauf schwimmenden Oel (Baldrianöl) über. Durch Soda wird die Valeriansäure ausgezogen, die Lösung des Natronsalzes verdunstet und der Rückstand mit starker Schwefelsäure destillirt. — 51 Thle. $K_2Cr_2O_7$ werden in einer Retorte mit 45 Thln. Wasser übergossen und dazu das kalte Gemisch von 10 Thln. Fuselöl und 39 Thle. H_2SO_4 sehr langsam eingetragen (Lawrow, Jazukowitsch, *J.* 1864, 337). Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und hebt die Oelschicht (Valeraldehyd, valeriansaures Amyl) ab. — Bei Arbeiten in kleinem Mafsstabe bringt man eine fünfprocentige Chromsäurelösung (im Liter 78 g $K_2Cr_2O_7$ und 105 g H_2SO_4) in eine Retorte, giefst den Amylalkohol hinzu und kocht am Rückflusskühler (Erlenmeyer). — Man mischt 3,5 Liter Wasser mit 1 Kilo $K_2Cr_2O_7$ und 1 Liter Fuselöl und giebt sehr langsam, unter beständigem Kühlen, ein kaltes Gemisch von 1400 g H_2SO_4 und 800 g Wasser hinzu. Man lässt 12—24 Stunden stehen, hebt die Oelschicht (wesentlich isovaleriansaures Isoamyl ab und rektificirt dieselbe. Das bei 175—192° Uebergehende wird getrennt aufgefangen und durch Aetzkali, das in 2 Thle. Wasser gelöst ist, zersetzt (Pierre, Puchot, *A. ch.* [4] 29, 229). — Nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit. Siedep.: 176,3° (cor.) bei 760 mm (Kopp, *A.* 95, 310); 174,1° bei 724 mm (Balbiano, *J.* 1876, 348). Spec. Gew. = 0,9467 bei 0° (Erlenmeyer); 0,931 bei 20°. Löst sich in 23,6 Thle. Wasser bei 20° und wird aus dieser Lösung durch leicht lösliche Salze ($CaCl_2$) ausgeschieden. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. $C_5H_{10}O_2 + O_9 = 3CO_2 + C_2H_4O_2 + 3H_2O$ (Erlenmeyer). — Verhalten gegen $NaHSO_3$: Loir, *Bl.* 32, 166. — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat bei 160° entstehen die Säuren: $C_7H_{14}O_2$, $C_{11}H_{18}O_2$ (?), $C_{13}H_{20}O_2$ (?), $C_{22}H_{30}O_2$ (?), Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ und die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O_2$ (Siedep.: 200—210°), $C_{27}H_{46}O$ (?) (Siedep.: 240—260°), $C_{45}H_{66}O$ (?) (Siedep.: oberhalb 360°) (Loos, *A.* 202, 321). — Ein übersaures Ammoniaksalz $NH_4.C_5H_9O_2.2C_5H_{10}O_2$ wird in der Medicin benutzt. Die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze krystallisiren leicht (Lescoeur, *Bl.* 27, 104). — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$, Nadeln, in Wasser leicht löslich (Barone, *A.* 165, 120). — $Sr\bar{A}_2$, Blätter (Stalmann, *A.* 147, 131). — $Ba\bar{A}_2$. Trikline Blättchen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung halten 48,4 Thle. Salz bei 18°; 100 Thle. der Lösung in absol. Alkohol halten bei 19,5° 3,2 Thle. Salz (E.). — $Zn\bar{A}_2$. Schuppen, löslich in 90—100 Thle. kaltem Wasser. Officinell. — $Zn\bar{A}_2.2NH_3$ (Lutschak, *B.* 5, 30). — $Bi_3(C_5H_9O_2)_2(OH)O_3 + H_2O$ (?) Wittstein, *J.* 1847/48, 558). — $Bi_6(C_5H_9O_2)_4(OH)_8O_3$ (Schacht, *J.* 1873, 572). — $Fe(C_5H_9O_2)_3$, — $Fe(C_5H_9O_2)_2(OH)$, — $Fe_6(C_5H_9O_2)_5(OH)O_6$ (?) (Ludwig, *J.* 1861, 433). — $Fe_3(C_5H_9O_2)_7(OH)_2$ (Wittstein; Rieckher, *J.* 1847/48, 557). — $Cu\bar{A}_2 + H_2O$. Monokline Krystalle (Alth, *A.* 91, 176; Schabus, *J.* 1854, 442). — $Ag\bar{A}$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 0,185 Thl. (Erlenmeyer).

Methylester $CH_3.C_5H_9O_2$. Siedep.: 116,2° (Kopp), 117,3° bei 755 mm (Pierre, Puchot, *A.* 163, 290). Spec. Gew. = 0,9005 bei 0°; 0,8869 bei 15°.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: 135,5° (PIERRE, PUCHOT). Spec. Gew. = 0,8882 bei 0°; = 0,8717 bei 18° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 85). — Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Divalerylen-Divaleriansäure $C_{20}H_{34}O_3$, isovaleryl-isovaleriansaures Aethyl $C_{12}H_{22}O_3$ und ölige Produkte: $(C_{10}H_{17})_2O$. (Siedep.: 190—190°); — Aethylisoamylvaleral $C_{12}H_{26}O_2$. (Siedep.: 200—210°) u. a., wahrscheinlich dieselben Oele, welche aus Isovaleraldehyd und Natrium entstehen (GREINER, *Z.* 1866, 461).

Propylester $C_3H_7.C_5H_9O_2$. Siedep.: 157°; spec. Gew. = 0,887 bei 0° (PIERRE, PUCHOT).

Isopropylester $C_3H_7.C_5H_9O_2$. Siedep.: 142° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,8702 bei 0°; = 0,8538 bei 17° (SILVA, *A.* 153, 136).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_5H_9O_2$. Siedep.: 190,3° bei 748 mm; spec. Gew. = 0,8700 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348); = 0,832 bei 50,7°; = 0,787 bei 100° (PIERRE, PUCHOT). — Bei der Einwirkung von Natrium entstehen die Alkohole $C_9H_{20}O$ (Siedep.: 205—212°), $C_{10}H_{22}O$ (Siedep.: 225—235°), $C_{11}H_{24}O$ (Siedep.: 245—255°), $C_{12}H_{26}O$ (Siedep.: 265—275°) (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

Octylester $C_8H_{17}.C_5H_9O_2$. Siedep.: 249—251°; spec. Gew. = 0,8624 bei 16° (ZINCKE, *A.* 152, 6).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_5H_9O_2$. Fettartige Masse. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 280—290° bei 202 mm; spec. Gew. = 0,852 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 286).

3. **Isobutylameisensäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* 300 g Isobutyljodür werden in 150 g Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann mit 150 g KCy in verschlossenen Flaschen zwei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt vom KJ ab, destillirt und zerlegt das Destillat mit alkoholischem Kali (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 266; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 92).

Siedep.: 171—172° bei 722,5 mm (E.; H.); 175° bei 754,8 mm (S.; S.). Spec. Gew. = 0,9471 bei 0°; = 0,9307 bei 19,7° (E.; H.), = 0,93087 bei 17,4° (S.; S.). — Optisch inaktiv. Die Salze reagiren in wässriger Lösung meist schwach sauer. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die übrigen schwieriger und zwar im Allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme. Durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen auf 100° werden sie in freie Säure und basisches Salz gespalten (S., S.). — Isobutylameisensäure wird von verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung zu β-Oxyisobutylameisensäure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ oxydirt. — $Ca.(C_5H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich beständig. — $Ba(C_5H_9O_2)_2$. Trikline Krystalle (Prismen oder Blätter). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 96,1 Thle. Salz (E.; H.). — $Zn.(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Mn(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Cu(C_5H_9O_2)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_5H_9O_2$. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,185 Thl. Salz (E.; H.).

Methylester $CH_3.C_5H_9O_2$. Siedep.: 116—117° bei 763,8 mm; spec. Gew. = 0,885465 bei 17°.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: 134—135°.

Isopropylessigsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isopropylmalonsäure auf 180°: $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + (CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 151). — Flüssig. Siedep.: 174°. Inaktiv. — Das Baryumsalz ist fast unlöslich in Alkohol von 99%. — Vom Silbersalz lösen 100 Thle. Wasser bei 20° 0,192 Thle.

4. **Methyläthylessigsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Tiglinsäure und HJ bei 160° (BERENDES, *A.* 191, 117); beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung (PAGENSTECHER, *A.* 195, 118). Aus Jodmethyläthylessigsäure $C_5H_9JO_2$ mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHMIDT, *B.* 12, 256). Aethylmethylmalonsäure $CH_3.C(C_2H_5).(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyläthylessigsäure (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 204, 151). Bei der Destillation gleicher Moleküle Methyläthylacetessigäther $CH_3.CO.C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CO_2.C_2H_5$ und Natriumalkoholat entsteht Methyläthylessigsäureäthylester (SAUR, *A.* 188, 257). — Dünnflüssig. Siedep.: 177° (i. D.). Wird bei — 19° nicht fest. Spec. Gew. = 0,938 bei 24° gegen Wasser von 17,5° (SAUR), = 0,941 bei 21° (PAGENSTECHER). — Inaktiv. Geht bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in α-Oxymethyläthylessigsäure $(C_2H_5)C(CH_3)(OH).CO_2H$ über. — $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. In heißem Wasser löslicher als in kaltem (P.). — Das Baryumsalz ist amorph, gummiartig. — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. Krystallisirt aus Wasser (P.). Löslich in 174 Thle. Wasser (ELTEKOW, *Ж.* 9, 176), in 88,6 Thle. Wasser von 20° (CONRAD, BISCHOFF).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Flüssig. Siedep.: 133,5 (i. D.) (PAGENSTECHER). Spec. Gew. = 0,8695 bei 22° gegen Wasser von 17,5° (SAUR).

Die aus optisch-aktivem Isoamylalkohol gewonnene optisch-aktive Valeriansäure ist ein Gemenge von Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 301; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 157). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Silbersalze. Das Salz der Isopropylessigsäure ist 6 Mal weniger löslich als das der Methyläthylessigsäure.

5. **Trimethylessigsäure** $(CH_3)_3.C.CO_2H$ (BUTLEROW, *Ж.* 6, 139, 158; *A.* 165, 322; 170, 151; 173, 355). — *Bildung.* Aus Trimethylcarbinolcyanür und rauchender Salzsäure bei 100°. Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 146, 826). — Reguläre Krystalle; Schmelzp.: 35,3—35,5°; Siedep.: 163,7—163,8° (i. D.). Spec. Gew. = 0,905 bei 50°; löslich in 45 Thln. Wasser bei 20°.

Die Salze sind fast alle in Wasser löslich; es entstehen leicht saure Salze, die zwar wenig beständig, aber chrarakteristisch sind. — $Na.C_5H_9O_2 + 2H_2O$. Lange Prismen. — Das saure Kaliumsalz $KC_5H_9O_2.2C_5H_{10}O_2$ wird durch Versetzen der freien Säure mit concentrirter Pottaschelösung bereitet. Es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz und krystallisirt in Nadeln. — $Mg\bar{A}_2 + 8H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ca\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen, in kaltem Wasser ziemlich löslich (B.). Hält $4H_2O$ (F., S.). — $Sr\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Flache Prismen. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Kann durch Fällung bereitet werden. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in Schuppen ab. 100 Thle. wässriger Lösung halten bei 20° 1,7 Thl. wasserfreies Salz. Die kalt gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf (charakteristisches Salz). — $Pb\bar{A}_2$. Fällt aus mäßig starker Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Wird durch Wasser zersetzt. Bildet mit freier Säure ein charakteristisches, saures Salz $Pb(C_5H_9O_2)_2.C_5H_{10}O_2$, das in Nadeln krystallisirt. — $Cu\bar{A}_2 + H_2O$. Grünblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisiren grüne, alkoholhaltige Nadeln (F., S.). — $Ag\bar{A}$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, länglichen, dünnen Blättchen.

Methylester $CH_3.C_5H_9O_2$. Siedep.: 100—102° (B.).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: 118,5° (i. D.). Spec. Gew. = 0,875 bei 0° (B.).

Trimethylcarbinolester $C_4H_9.C_5H_9O_2$. Siedep.: 134—135° (i. D.) (B.).

6. Säuren $C_6H_{12}O_2$. Acht isomere Formen möglich.

1. **Normale Capronsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Gährung von Zucker mit faulem Käse (STICHT, *J.* 1868, 522; LINNEMANN, *A.* 160, 225; GRILLONE, *A.* 165, 127; LIEBEN, *A.* 170, 89); sie ist daher ein Nebenprodukt der Buttersäuredarstellung. Bei der Gährung von Weingeist oder Glycerin mit Fleisch und Kreide von SENS (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308). Bei der Gährung von Weizenkleie (FREUND, *J.* 1871, 595). Durch Oxydation von normalem Hexylalkohol (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 163, 199). Aus normalem Cyanamyl (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 75; 165, 118). — *Darstellung.* Man fraktionirt rohe Buttersäure und schüttelt das über 180° Siedende mit dem sechsfachen Volumen Wasser, um beigemengte Buttersäure zu entfernen (LIEBEN).

Oelige Flüssigkeit von schwachem, unangenehmen Geruch. Siedep.: 205°, erstarrt bei — 18° und schmilzt bei — 1,5° (FITTIG, *A.* 200, 49). Spec. Gew. = 0,9438 bei 0°; = 0,928 bei 20°; = 0,9164 bei 40° (L., *A.* 170, 93). — Mischt sich nicht mit Wasser. — Beim Kochen mit starker Salpetersäure werden Essig- und Bernsteinsäure gebildet (ERLENMEYER, *A.* 180, 215).

Salze: KOTTAL, *A.* 170, 95. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung enthalten 2,75 Thle. wasserfreies Salz bei 19,5° (K.); 2,5 Thle. bei 18° (FITTIG). — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 23° 11,53 Thle. (KOTTAL) und bei 10,5° 11,14 Thle. (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 129) wasserfreies Salz. Krystallisirt auch wasserfrei. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Wird durch Eingießen von Capronsäure in eine Lösung von Zinkacetat krystallinisch gefällt (Unterschied von Butter- und Valeriansäure) (FREUND). 100 Thle. einer wässrigen Lösung halten bei 24,5° 1,03 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu\bar{A}_2$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (Fr.). — $Ag\bar{A}$. Niederschlag (F., Z.).

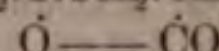
Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 166,9—167,3° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,8898 bei 0°; = 0,8728 bei 20°; = 0,8596 bei 40° (LIEBEN).

Normalhexylester $C_6H_{13}.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 245,6° (cor.); spec. Gew. = 0,865 bei 17,5° (FRANCHIMONT, ZINCKE).

Normaloctylester $C_8H_{17}.C_6H_{11}O_2$. Im Heracleumöl. Siedep.: 268—271° (ZINCKE, *A.* 152, 18).

2. **Isobutylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL) und in der Cocosbutter (FEHLING; OUDEMANS, *J.* 1860, 322); frei in den Blüthen von Satyrium hircinum (CHAUTARD, *J.* 1864, 340), und im Fruchtfleische von Gingko biloba (BÉCHAMP). Im Fuselöl aus Runkelrübenmelasse (MÜLLER, *J.* 1852, 499). Vielleicht ist dies aber normale Capronsäure. Ebenso unsicher ist die Natur der bei der Oxydation von Fetten, Oelen oder Albuminaten gebildeten Capronsäure. Beim Zerlegen von Cyanisoamyl mit Alkalien; aus Natriumisoamyl und Kohlensäure (WANKLYN, SCHENK, *A. Sp.* 6, 120); aus Leucin (HÜFNER, *Z.* 1868, 391) oder Brenzterebinsäure und HJ (MIELCK, *A.* 180, 57). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und Isoamyljodür auf oxalsaures Aethyl und Destillation des Produktes mit Wasser entstehen diamyloxalsaures Amyl $C_{12}H_{22}(C_5H_{11})O_3$ und isocapronsaures Isoamyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 17). Beim Zerlegen von Isobutylacetessigäther mit Baryt (ROHN, *A.* 190, 316). — *Darstellung.* Man kocht Cyanisoamyl mit alkoholischem Kali, destillirt den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure (ROSSI, *A.* 133, 176; vgl. BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 256).

Schweifsähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 199,7° bei 732 mm (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 76). Spec. Gew. = 0,925 bei 20°. Erstarrt nicht bei — 18°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ das Lakton $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2.C.CH_2.CH_2$.



Die Salze der Isobutylessigsäure gleichen im Aussehen ganz denen der normalen Capronsäure. Das Kalksalz krystallisirt leichter als das Barytsalz. Nach ROHN krystallisiren das Ca- und Ba-Salz in wasserfreien Nadeln. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung halten bei 21° 5,48 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK), 11,3 Thle. bei 18,5° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 124), 8,98 Thle. bei 19° (ROHN). — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 22° 18,4 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK). Es krystallisirt mit $2H_2O$; 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 18,5° 34,65 Thle. Salz (LIEBEN, ROSSI); bei 14° 19,95 Thle. und bei 19° 20,31 Thle. wasserfreies Salz (ROHN).

Methylester $CH_3.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 150°; spec. Gew. = 0,8977 bei 18° (FEHLING, *A.* 53, 410). (Die benutzte Säure war aus Cocostalg dargestellt und der Ester daher möglicherweise normalcapronsaures Methyl).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 160,4° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; = 8705 bei 20° (L., R.).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 215—220° (FRANKLAND, DUPPA).

3. **Isocapronsäure** (Methylisopropylessigsäure) $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CO_2H$ (MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 502). — *Bildung.* Aus dem Cyanür des Methylisopropylcarbinols (Amylenhydrat). Durch Oxydation des correspondirenden Hexylalkohols (KÖBIG, *A.* 195, 102). — Fruchtartig riechendes Oel. — Das Calciumsalz ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. Es krystallisirt in Schuppen (M.); 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 15° 16,5 Thle. wasserfreies Salz (K.).

4. **Diäthylessigsäure** (Pseudocapronsäure) $(C_2H_5)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Essigäther, Natrium und Jodäthyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 218); chlordiäthylessigsaures Aethyl (aus diäthyloxalsaurem Aethyl und PCl_5 erhalten) giebt mit Natriumamalgam diäthylessigsaures Aethyl (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205°. $2C_2H_5O.Na + NaC_2H_3O_2 = Na.C_6H_{11}O_2 + 2NaOH$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 308). α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$ zerfällt beim Erhitzen in Aldehyd C_2H_4O und Diäthylessigsäure (SCHNAPP, *A.* 201, 70). Aus Diäthylcarbinoljodür und KCy (SAYTZEW, *Ж.* 10, 107; *A.* 193, 349). Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure $(C_2H_5)_2.C(CO_2H)_2$ auf 170—180° (CONRAD, *A.* 204, 141). — Siedep.: 190° (i. D.) bei 756,5 mm. Spec. Gew. = 0,9355 bei 0°; = 0,9196 bei 18° (gegen Wasser von 0°) (SAYTZEW). Siedep.: 195—197°; spec. Gew. = 0,945 bei 19° (gegen Wasser von 17,5°) (SCHNAPP). Erstarrt nicht bei — 20°.

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Gummi, leicht löslich in Alkohol und Wasser. In warmem Wasser mehr als in kaltem (S.). Prismatische Zwillingskrystalle (aus Alkohol). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 23° 20,7 Thle. Salz (CONRAD). — $Ba\bar{A}_2$. Krusten, leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). Lange sechsseitige Tafeln (CONRAD). — $Zn\bar{A}_2$. Prismen, leichter löslich in kaltem als in heifsem Wasser. — $Pb\bar{A}_2$, (bei 160°) in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen. — $Ag.\bar{A}_2$. Nadeln, löslich in 209,4 Thln. Wasser von 20°, und in 131 Thln. Wasser von 100°.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Wird neben Buttersäureester erhalten beim Behandeln von Essigäther mit 2 At. Natrium und dann mit 2 Mol. Jodäthyl. — Siedep.: 151° bei 751,4 mm (i. D.); spec. Gew. = 0,8826 bei 0°; = 0,8686 bei 18° (gegen Wasser von 0°).

5. **Hydroäthylcrotonsäure** (wahrscheinlich identisch mit Diäthylessigsäure). *Bildung.* Beim Behandeln von Bromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{11}BrO_2$ (dargestellt aus Aethylcrotonsäure und HBr) mit Natriumamalgam (FITTIG, *A.* 200, 24). — Bleibt bei — 15° flüssig. Siedep.: 194—195° (i. D.). Leichter als Wasser. Wenig löslich in Wasser. — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 26,5° 16 Thle. wasserfreies Salz. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle, viel leichter in Wasser löslich als das Calciumsalz.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Flüssig. Siedep.: 151,5° (i. D.).

6. **Methylpropylessigsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Methylpropylcarbinoljodür und Cyankalium bei 110—120° (SAYTZEW, *Ж.* 10, 107; *A.* 193, 349). Siedep.: 193° bei 748 mm (i. D.). Spec. Gew. = 0,9414 bei 0°; = 0,9279 bei 18° (gegen Wasser von 0°). — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Syrup, erstarrt im Exsiccator krystallinisch. Löst sich leichter in kaltem, als in heifsem Wasser. In Alkohol löst es sich reichlich und krystallisirt daraus in Prismen. — $Ba\bar{A}_2$. Syrup, trocknet im Exsiccator gummiartig ein. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn\bar{A}_2$. Bildet Warzen, in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. — $Pb\bar{A}_2 + 5H_2O$ (?). Lange Nadeln. — $Ag.\bar{A}_2$. Nadeln, löslich in 215,6 Thln. Wasser von 20° und in 111,8 Thln. Wasser von 100°. — Das Eisenoxydsalz ist ein fleischrother Niederschlag, löslich in überschüssigem Eisenchlorid mit rother Farbe.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 153° (i. D.) bei 751,4 mm; spec. Gew. = 0,8816 bei 0°; = 0,8670 bei 18° (gegen Wasser von 0°).

7. **Dimethyläthylessigsäure** $(CH_3)_2C(C_2H_5).CO_2H$ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 6, 165; *A.* 174, 56). *Bildung.* Aus dem Cyanür des Dimethyläthylcarbinols und Salzsäure. Bei der Oxydation des Pinakolins $C_6H_{12}O$ (durch Reduktion von Methyläthylketon erhalten) mit Chromsäure (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 126; *Ж.* 6, 165). — Flüssig; schmilzt bei — 14°; siedet bei 187°. Unlöslich in Wasser.

Das saure Natriumsalz krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich, als das amorphe, neutrale Salz. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln, in Wasser leicht löslich. — Das Zinksalz wird aus erwärmten Lösungen als voluminöser Niederschlag gefällt. Es löst sich in viel kaltem Wasser und krystallisirt daraus in wasserfreien Prismen. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird ein basisches Salz gefällt. — $Ag\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln (W.).

7. Säuren $C_7H_{14}O_2$. Siebzehn Formen möglich.

1. **Normale Heptylsäure** (Oenanthsäure) $CH_3(CH_2)_5.CO_2H$. *Bildung.* Aus Normal-Hexylcyanür (FRANCHIMONT, *A.* 165, 237; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139); durch Oxydation von Oenanthsäurealdehyd (Oenanthol), Ricinusöl oder Oelsäure mit Salpetersäure; durch Oxydation von normalem Heptylalkohol (SCHORLEMMER, *A.* 161, 279; 170, 141). — *Darstellung.* In ein warmes Gemisch von 300 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2SO_4 und 900 g H_2O werden 300 g Oenanthol (Siedep.: 150—160°) eingetragen, einige Stunden gekocht und die gebildete Oenanthsäure abgehoben. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit wird noch etwas Oenanthsäure gewonnen. Man löst sie in Natron, zersetzt das trockne Natriumsalz mit Schwefelsäure und fraktionnirt die freie Säure, nach dem Entwässern über P_2O_5 (SCHORLEMMER, GRIMSHAW, *A.* 170, 141). — Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 223—224° (i. D.); spec. Gew. = 0,9359 bei 0°; = 0,9212 bei 24°; erstarrt und schmilzt bei — 10,5°. Wird durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure oxydirt (ERLENMEYER).

Salze: FRANCHIMONT; SCHORLEMMER, GRIMSHAW; MEHLIS, *A.* 185, 362. — $K.C_7H_{13}O_2$ (bei 100°) (M.). — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 ccm der bei 8,5° gesättigten Lösung halten 0,9046 g wasserfreies Salz (G., S.). — $Ba\bar{A}_2$. Blätter. Schmelzp.: 238—239°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 12° 1,734 g Salz (G., S.); 1 Thl. löst sich bei 22° in 64 Thle. Wasser (M.). 100 Thle. Lösung halten bei 8—10° 1,6743 Thl. Salz (L., J.). — $Zn\bar{A}_2$. In Wasser sehr schwer löslich, leicht in heifsem, absoluten Alkohol, daraus in Prismen krystallisirend. Schmilzt nach dem Trocknen bei 131—132°. Hält $^1/_2H_2O$ (F.). — $Cd\bar{A}_2$. Blättchen. Schmelzp.: 95—96° (F.). — $Pb\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen. — $Cu\bar{A}_2$. Grüne Prismen (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Methylester $CH_3.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,887 bei 8° (NEUHOF, *J.* 1866, 323).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 187—188° (i. D.); spec. Gew. = 0,8879 bei 0°; = 0,8716 bei 20° (L., J.); = 0,8735 bei 16°.

Normalheptylester $C_7H_{15}.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 270—272° bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,870 bei 16° (CROSS, *B.* 10, 1602).

2. **Isoamylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn man auf Essigäther nacheinander Natrium und Jodisoamyl einwirken lässt (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 338). — Die freie Säure ist ölig.

3. **Isoheptylsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH.(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Jodür des Methylhexylcarbinols und KCN (HELL, MUNIER, *B.* 11, 1781). — Flüssig. Siedep.: 211—213° bei 745 mm. Giebt beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch: CO_2, Essigsäure und Buttersäure.

4. **Isoönanthsäure.** *Bildung.* Gechlortes Aethylisoamyl wird in den Alkohol $C_7H_{15}.OH$ übergeführt und dieser mit Chromsäure oxydirt (GRIMSHAW, *A.* 166, 168). — Die freie Säure ist ein Oel, das bei 210—213° siedet. — $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — AgĀ. Körniger oder flockiger Niederschlag.

5. **Methyldiäthylessigsäure** $(C_2H_5)_2C(CH_3).CO_2H$ (SCHDANOW, *Ж.* 8, 184; *A.* 185, 120). *Bildung.* Aus dem Cyanür des Methyldiäthylcarbinols mit rauchender Salzsäure. — In Wasser fast unlösliches Oel. Siedep.: 207—208° bei 753 mm. Erstarrt nicht bei —20°. — $Ba(C_7H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

6. **Methylisopropylpropionsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$(?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 321). — Flüssig. Siedep.: 220°.

7. **Amethensäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Diamylen mit Chromsäurelösung (SCHNEIDER, *A.* 157, 209). — Oel, leichter als Wasser. Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 185—230°. Schwache Säure; wird aus ihren Salzen durch Kohlensäure verdrängt. Salze: WYSCHNEGRADSKY, PAWLOW, *Ж.* 7, 170. — $Sr(C_7H_{13}O_2)_2 + 8H_2O$. Kleine Nadeln. — ZnĀ₂. Kleine Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen einen gelatinösen Niederschlag ab. — AgĀ. Pulveriger Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

8. Säuren $C_8H_{16}O_2$.

1. **Normale Caprylsäure** $CH_3.(CH_2)_6.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL; LERCH, *A.* 49, 214) und besonders im Cocostalg (FEHLING, *A.* 53, 399); im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85); an Aethyl- und Isoamylalkohol gebunden, im schottischen Fuselöl (ROWNEY, *J.* 1852, 499); im Weinfuselöl (FISCHER, *A.* 118, 315); im Fuselöl aus Korn, Mais, Rübenmelasse (WETHERILL; FEHLING, *J.* 1853, 441; PERROT, *A.* 105, 64). — *Bildung.* Durch Oxydation des normalen Octylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 9); durch trockne Destillation der Oelsäure (GOTTLIEB, *A.* 57, 63). — *Darstellung.* Cocostalg wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,12) verseift und die klare Seifenlösung mit Schwefelsäure destillirt. Die zuerst übergehenden flüssigen Säuren werden entwässert und fraktionnirt. Den bei 220—240° siedenden Antheil bindet man an Baryt und reinigt das Barytsalz durch Umkrystallisiren. (Gelöst bleibt caprinsaures Baryum). — Krystallisirt in der Kälte in Blättern, die bei + 16,5° schmelzen und bei 236—237° (i. D.) bei 761,7 mm sieden (RENESSE, *A.* 171, 380). Spec. Gew. = 0,9139 bei 20° (Z.). Löst sich in 400 Thle. Wasser bei 100° und scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab.

Salze: ZINCKE; RENESSE. — $Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, schwerer löslich als das Baryumsalz. — BaĀ₂. Blättchen, 100 Thle. Wasser lösen bei 20° im Mittel 0,6192 Thl. Salz (R.). — ZnĀ₂. Schuppen, schmilzt bei 136°. — PbĀ₂. Amorpher Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 83,5—84,5° (Z.). — CuĀ₂. Grüne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 264 bis 266° (Z.). — AgĀ. Käsiger Niederschlag (Z.).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{15}O_2$. Siedep.: 207—208°. Spec. Gew. = 0,8871 bei 0°; 0,8730 bei 16° (RENESSE).

Normaloctylester $C_8H_{17}.C_8H_{15}O_2$. Siedep.: 297—299°. Spec. Gew. = 0,8625 bei 16° (ZINCKE).

2. **Isooctylsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von primärem Diisobutylhydrat $C_8H_{17}(OH)$ (WILLIAMS, *Soc.* 35, 128). — Bleibt bei — 17° flüssig. Siedep.: 218—220°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,15 Thl. Säure. Spec. Gew. = 0,926 bei 0°; 0,911 bei 20°; 0,903 bei 30°; 0,846 bei 100° (gegen Wassser von 4°). — $Mg(C_8H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Amorph, zerfließlich. — Ag.Ā. Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{15}O_2$. Siedep.: 175°.

Diisobutylester $C_8H_{17}.C_8H_{15}O_2$. Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Diisobutylhydrat mit Chromsäuregemisch. — Siedep.: 278—281°.

3. **Pentamethylpropionsäure** (?) $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Propionsäure, beim Ueberleiten von CO bei 200° über ein Gemenge von Natriummethylat und Natriumacetat (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 313). — Flüssig. Siedep.: 210—230°.

4. **Isodibutolsäure** $(CH_3)_3C.CH_2.CH\langle{}^{CH_3}_{CO_2H}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isodibutol $C_8H_{18}O$. — Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt gegen 215° (BUTLEROW, *A.* 189, 70).

9. Säuren $C_9H_{18}O_2$.

1. **Pelargonsäure** (Nonylsäure) $CH_3(CH_2)_7.CO_2H$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oel von Pelargonium roseum (PLESS, *A.* 54, 54). Im Runkelrübenfuselöl (PERROT, *A.* 105, 64). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Oelsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 52), Rautenöl (GERHARDT, *A.* 67, 245) oder Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (LIMPACH, *A.* 190, 297) durch Salpetersäure. Aus dem Cyanür des normalen Octylalkohols (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 333). Beim Schmelzen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Kali (KRAFFT, *B.* 10, 2034; 11, 1413). Beim Erhitzen von Heptylacetessigäther mit festem Kali und wenig Wasser. $CH_3.CO.CH(C_7H_{15}).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_9H_{17}O_2.K + C_2H_3O_2K + C_2H_5.OH$ (JOURDAN, *A.* 200, 107). — *Darstellung.* Man kocht gleiche Theile Rautenöl und verdünnte Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 und 1 Vol. H_2O). Die gebildete Säure wird abgehoben, in Kali gelöst und aus der Kalilösung durch Schwefelsäure gefällt. Man rektificirt dieselbe, bindet sie an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol um (GERHARDT). — Oelige Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen blättrig-krystallinisch und schmilzt bei 12,5°. Siedep.: 253—254° (i. D.); spec. Gew. = 0,9065 bei 17,5° (Z., F.).

$Ca(C_9H_{17}O_2)_2$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ba\bar{A}_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem. Löslich in heißem Alkohol. — $Zn\bar{A}_2$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $ZnSO_4$ und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol in kleinen Krystallen erhalten. Schmelzp.: 131—132°. — $Cu\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. Löslich in heißem Alkohol. Schmelzp.: 260° (F., Z.); 256° (JOURDAN). — $Ag\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Methylester $CH_3.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 213—214° (i. D.), bei 756,8 mm; spec. Gew. = 0,8765 bei 17,5° (F., Z.).

Aethylester $C_2H_5.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 227—228° (i. D.); spec. Gew. = 0,8655 bei 17,5° (Z., F.); Siedep.: 216—219° (SCHALFEJEW, *Ж.* 6, 119).

Stickoxydpelargonsäure $C_9H_{18}O_2.2NO$ (CHIOZZA, *A.* 85, 225). *Bildung.* Man kocht gleiche Volume Rautenöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (ALEXEJEW, *Z.* 1865, 736), hebt das Oel ab und behandelt es mit concentrirter Kalilösung. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Kalisalz der Stickoxydpelargonsäure krystallinisch gefällt. — Die freie Säure ist ein schweres Oel; ihre Salze sind meist schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.C_{19}H_{17}(NO)_2O_2$. Grüngelbe Tafeln (aus Alkohol) (LIMPACH, *A.* 190, 298). — $K\bar{A}$. Krystallisirt aus Alkohol in gelben, quadratischen Tafeln.

2. **Isononylsäure** $CH_3.(CH_2)_5.CH.CH_3.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Cyanür des Methylhexylcarbinols (aus Ricinusöl) (KULLHEM, *A.* 173, 319). — Bei 244—246° (cor.) siedendes Oel, erstarrt nicht bei — 11°; spec. Gew. = 0,90325 bei 18°; in Wasser so gut wie unlöslich. — $Na.C_9H_{17}O_2 + H_2O$. Feine Nadeln. — $K\bar{A}$ (bei 140°). Amorph. — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$. Durch Fällung erhalten; krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $Cu\bar{A}_2$ (bei 100°). Grüne Warzen (aus Alkohol). — $Ag\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 213—215° (cor.); spec. Gew. = 0,86406 bei 17°.

3. **Heptylessigsäure** $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Heptylmalonsäure $C_7H_{15}.CH(CO_2H)_2$ auf 160° (VENOBLE, *B.* 13, 1652). — Flüssig. Siedep.: 232°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz ist amorph. — Das Silbersalz ist krystallinisch und löst sich etwas in Wasser und Alkohol.

10. Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3(CH_2)_8.CO_2H$ (?).

Vorkommen. An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL); im Cocosöl (GÖRGEY, *A.* 66, 295). An Isoamylalkohol gebunden in Weinfuselöl (FISCHER, *A.* 118, 307; GRIMM, *A.* 157, 264) und im schottischen Fuselöl (ROWNEY, *A.* 79, 236). — *Bildung.* Bei der Destillation der Oelsäure (GOTTLIEB, *A.* 57, 63); bei der Oxydation von Oelsäure mit Salpetersäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 54). Beim Kochen von Octylacetessigäther mit alkoholischem Kali (GUTHZEIT, *A.* 204, 5). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 268—270° (GRIMM, *A.* 157, 267). Spec. Gew. = 0,930 bei 37° (FISCHER, *A.* 118, 312); 0,930 bei 37°. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig in kochendem. Riecht in der

Kälte schwach schweißähnlich, stärker beim Schmelzen. Nur die caprinsauren Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Salze: ROWNEY, *A.* 79, 240. — $Na.C_{10}H_{19}O_2$. — $Mg\bar{A}_2$. — $Ca\bar{A}_2$. Aehnelt dem Baryumsalz, ist nur etwas leichter löslich (FISCHER). — $Ba\bar{A}_2$. Wird durch Fällung erhalten. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem und daraus in Blättchen krystallisirend. Löslich in kochendem Alkohol (R., F.). — $Cu\bar{A}$. — $Ag\bar{A}$. Wenig löslich in kochendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Methylester $CH_3.C_{10}H_{19}O_2$. Siedep.: 223—224° (GRIMM, *A.* 157, 269).

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_{19}O_2$. Siedep.: 243—245°; spec. Gew. = 0,862 (FISCHER, *A.* 118, 314).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{10}H_{19}O_2$ ist der Hauptbestandtheil des Weinfuselöles. Siedet nicht unzersetzt bei 275—290° (GRIMM).

11. Säuren $C_{11}H_{22}O_2$.

1. **Undecylsäure.** *Bildung.* Durch Erhitzen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 200—220° (KRAFFT, *B.* 11, 2219); bei der Oxydation von Methylundecylketon $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1667). — Schuppige Krystallmasse. Riecht schwach nach Capronsäure. Schmelzp.: 28,5°. Siedep.: 228° bei 160 mm; 212,5° bei 100 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba\bar{A}_2$. Sehr schwer löslich. — $Ag\bar{A}$. Unlöslich.

2. **Methyldibutylessigsäure** $CH_3.C.[C(CH_3)_3]_2CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isotributylen mit Chromsäuregemisch (BUTLEROW, *Ж.* 11, 203). — *Darstellung.* Ein Gemisch von 1 Thl. $C_{12}H_{24}$, 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 10 Thln. H_2O und 15 Thln. H_2SO_4 bleibt einige Tage lang in der Kälte stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, destillirt, so lange noch ölige Tropfen übergehen, und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Soda gelöst und die filtrirte Lösung nach dem Ansäuern abermals mit Aether ausgezogen. — Krystallinische Masse. Die frisch erstarrte Säure schmilzt bei 66—70°. Siedet unzersetzt bei 266° (cor.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwache Säure. — $Na.C_{11}H_{21}O_2 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Das trockne Salz absorbirt an der Luft CO_2 und scheidet freie Säure ab. — Das Magnesiumsalz fällt aus conc. Lösung in öligen Tropfen aus, die nach einigen Stunden erstarren. Aus verdünnter Lösung fällt es sofort fest aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (Unterschied und Trennung von Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$.)

Methylester $CH_3.C_{11}H_{21}O_2$. — *Bildung.* Aus dem Silbersalz und $CH_3.J$. — Flüssig. Siedep.: 217—220°.

Aethylester $C_2H_5.C_{11}H_{21}O_2$. Flüssig. Siedep.: 227—230°.

12. Säuren $C_{12}H_{24}O_2$.

1. **Laurinsäure** $C_{12}H_{24}O_2$ (HEINTZ, *A.* 92, 294). *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Lorbeerfett (aus den Früchten von Laurus nobilis (MARSSON, *A.* 41, 330), im Cocostalg (GÖRGEY, *A.* 66, 295), in den Pichurimbohnen (STHAMER, *A.* 53, 393), im Wallrath (HEINTZ). Fangkallak-Fett, aus den Früchten von Cylicodaphne sebifera (auf Java zur Kerzenfabrikation benutzt), hält bis zu 85% Laurin und 15% Elaïn (OUDEMANS, *Z.* 1867, 256). — *Darstellung.* Man verseift Lorbeeröl mit starker Kalilauge und destillirt die freien Fettsäuren so lange unter vermindertem Druck, als das Destillat noch rasch erstarrt. Die übergegangene Säure wird durch Rektificiren im Vacuum gereinigt (KRAFFT, *B.* 12, 1665). — Man verseift Cocostalg (oder andere Fette), entfernt die flüchtigen Säuren durch Destillation und bindet die nicht flüchtigen Säuren an Bleioxyd. Dem trocknen Bleisalz wird durch Aether das Oleat entzogen und der Rückstand durch conc. Salzsäure zerlegt. Die freien Säuren werden in Alkohol gelöst und durch Baryumacetat fraktionnirt gefällt. Die ersten Niederschläge enthalten alle fremden Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte. — Die Laurinsäure ist die erste nicht unzersetzt flüchtige Fettsäure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, schmilzt bei 43,6° (HEINTZ). Spec. Gew. = 0,883 bei 20°. Siedep.: 225° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 13, 1415).

Salze: OUDEMANS, *J.* 1863, 331). — $NH_4.C_{12}H_{23}O_2.C_{12}H_{24}O_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 6 Thle. — $Na.\bar{A}$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2,5 Thle. und bei Siedehitze 14,5 Thle. — $Na.C_{12}H_{23}O_2.C_{12}H_{24}O_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2 Thle. — $K.\bar{A}$. Amorph. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 4,5 Thle. und bei Siedehitze 38 Thle. — $K\bar{A}.C_{12}H_{24}O_2$. Krystallinisch. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 1,5 Thl., bei Siedehitze 400 Thle. — $Ba\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende mikroskopische Blättchen (HEINTZ). — $Pb\bar{A}_2$. Unkrystallinisch. Schmelzp.: 110—120° (H.). — $Ag\bar{A}$. Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Löslichkeit der laurinsauren Salze (OUDEMANS).

Es lösen 1000 Thle.	Wasser		Absol. Alkohol	
	beim Siedep.	bei 15°.	beim Siedep.	bei 15°.
$Mg\bar{A}_2 + 3H_2O$	0,411	0,230	126	15,25
$Ca\bar{A}_2 + H_2O$	0,547	0,039	22,02	0,719
$Sr\bar{A}_2 + H_2O$	0,360	0,272	3,59	9,598
$Ba\bar{A}_2$	0,698	0,054	1,009	0,187
$Zn\bar{A}_2 + H_2O$ (?)	0,189	0,103	8,78	0,134
$Pb\bar{A}_2$	0,011	—	2,35	0,047
$Mn\bar{A}_2 + xH_2O$	0,401	0,011	3,82	0,481
$Co\bar{A}_2 + H_2O$	0,376	0,072	18,01	0,174
$Ni\bar{A}_2 + H_2O$ (oder $3H_2O$)	0,390	0,197	6,68	0,640
$Cu\bar{A}_2$	0,029	0,023	6,53	0,775
$Ag\bar{A}$	0,405	0,001	0,824	0,323

Aethylester $C_2H_5.C_{12}H_{23}O_2$. Oel, erstarrt bei — 10°. Siedep.: 269°; spec. Gew. = 0,8671 bei 19° (DELFFS, *A.* 92, 278).

2. **Hordeïnsäure** $C_{12}H_{24}O_2$ (BECKMANN, *J.* 1855, 513). *Bildung.* Bei der Destillation von 4 Thln. Gerste mit 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser. — Krystallinische Blättchen. Schmelzp.: 60°. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

3. **Säure $C_{12}H_{24}O_2$ aus Cacaobutter.** Schmelzp.: 57,5° (KINGZETT, *B.* 10, 2243).

13. Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

Bildung. Entsteht neben Essigsäure bei der Oxydation von Methyltridecylketon $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystalle. Schmelzp.: 40,5°. Siedep.: 236° bei 100 mm. — $Ag.C_{13}H_{25}O_2$.

14. Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden in der Muskatbutter (von Myristica moschata) (PLAYFAIR, *A.* 37, 155); im Otobafett (von Myristica Otoba) (URICOECHEA, *A.* 91, 369), in sehr kleiner Menge im Cocostalg (GÖRGEY, *A.* 66, 314); sehr viel im Dikabrod (OUDEMANS, *J.* 1860, 322); an Aethal gebunden im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 291). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Stearolsäure mit Aetzkali (MARASSE, *B.* 2, 361). — *Darstellung.* Man verseift Muskatbutter und destillirt die freie Säure im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystallblättchen. Schmelzp.: 53,8. Siedep.: 248° bei 100 mm (KRAFFT).

Salze: PLAYFAIR; HEINTZ. — $K.C_{14}H_{27}O_2$. Krystallinische Seife (P.). — $Mg\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln (H.). — $Ba\bar{A}_2$. Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb\bar{A}_2$. Amorphes Pulver (H.). — $Cu\bar{A}_2$ (H.). — $Ag\bar{A}$. Amorphes Pulver.

Aethylester $C_2H_5.C_{14}H_{27}O_2$. — Flüssig, erstarrt in der Kälte. Spec. Gew. = 0,864 im flüssigen Zustande (PLAYFAIR).

15. Säuren $C_{15}H_{30}O_2$.

1. **Isocetinsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Oele der Samen von Jatropha Curcas (BOUIS, *J.* 1854, 462). — Blättchen. Schmelzp.: 55°.

Aethylester $C_2H_5.C_{15}H_{29}O_2$. — Schmelzp.: 21°.

2. **Säure $C_{15}H_{30}O_2$ aus Agaricus integer.** *Vorkommen.* Im Schwamme Ag. integer, neben viel Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1636). — *Darstellung.* Man kocht den getrockneten Schwamm wiederholt mit Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 69,5—70°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen Blättchen; die anderen Alkalisalze sind amorph. Die Alkalisalze sind schwer löslich in kaltem Wasser. Alle anderen Salze sind unlösliche flockige Niederschläge. — Das (unreine) Baryumsalz schmilzt bei 113,5—114°.

3. **Quindecylsäure** (Pentadecylsäure) $C_{15}H_{35}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Essigsäure, bei der Oxydation von Methyltridecylketon $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1671). — Erstarrt nach dem Schmelzen zu perlmutterglänzenden Schuppen. Schmelzp.: 51°. Siedep.: 257° bei 100 mm. — $Ba(C_{15}H_{29}O_2)_2$. — $Ag\bar{A}$. — Identisch mit Isocetinsäure?

16. Säuren $C_{16}H_{32}O_2$.

1. **Palmitinsäure.** *Vorkommen.* In den Fetten des Pflanzen- und Thierreiches allgemein verbreitet, meist neben Stearin- und Oelsäure. An Glycerin gebunden im Palmöl (FRÉMY, *A.* 36, 44), im chinesischen Talg (von Stillingia sebifera) (BORCK, *J.* 1850, 404; MASKELYNE, *J.* 1855, 519), im japanischen Wachs (STHAMER, *A.* 43, 339). An Aethal gebunden im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 291), an Myricylalkohol gebunden im Bienenwachs (BRODIE, *A.* 71, 150), im Menschenfett (HEINTZ, *A.* 80, 299).... — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethal mit Natronkalk auf 270° (DUMAS, STAS, *A.* 35, 139); beim Schmelzen von Oelsäure mit Aetzkali, neben Essigsäure (VARRENTRAPP, *A.* 35, 210). — *Darstellung.* Man verseift Palmöl mit Kalilauge und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Man kocht eine Lösung von 10 Thln. gereinigtem Wallrath in 30 Thln. Weingeist mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 Thln. Aetzkali längere Zeit, fällt mit $BaCl_2$, colirt heifs und presst den Niederschlag warm aus. Er wird mit Alkohol gewaschen und durch Kochen mit verd. HCl zerlegt. Aus dem Filtrat der Baryumsalze entfernt man den Alkohol durch Destillation und entzieht dem Rückstande durch Aether den Cetylalkohol (HEINTZ). — Ist der Palmitinsäure nur wenig Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (Stearinsäure u. a.) beigemengt, so genügt es, dieselbe aus Alkohol umzukrystallisiren. Im anderen Falle bereitet man eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung der Palmitinsäure und fällt 2—3mal mit einer etwa $^1/_{30}$ der Palmitinsäure betragenden Menge von in Wasser gelöstem Magnesiumacetat. Das Filtrat giebt beim Verdünnen Palmitinsäure, die noch aus Weingeist umkrystallisirt wird (HEINTZ). — Krystallschuppen; Schmelzp.: 62°. Lässt sich zum gröfsten Theile unzersetzt überdestilliren. Siedep.: 339—356° (CARNELEY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360); 268,5° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 12, 1670).

Die palmitinsauren Alkalien (Seifen) lösen sich in Alkohol unzersetzt. Durch viel Wasser werden sie in freies Alkali und niederfallendes saures Salz zerlegt. Die übrigen Salze sind meist unlöslich in Wasser, lösen sich aber zum Theil in Alkohol.

Salze: HEINTZ, *A.* 88, 298. — $NH_4.C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in kaltem Wasser (FREMY). — NaĀ. Gallertartig; wird auf Zusatz von Alkohol blätterig (HEINTZ). — $NaĀ.C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol (CHEVREUL). — KĀ (DUMAS, STAS). — $KĀ.C_{16}H_{32}O_2$ (CHEVREUL; SCHWARZ, *A.* 60, 72). — $MgĀ_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 120° (H.). — $BaĀ_2$. Glänzendes Krystallpulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen (H.). — $PbĀ_2$. Pulver (H., MASKELYNE; FREMY). Schmelzp.: 112° (BORCK). — $CuĀ_2$. Hellgrünlichblaue, mikroskopische Blättchen (H., MASKELYNE). — AgĀ. Amorpher Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{16}H_{31}O_2$. Krystalle; Schmelzp.: 28° (BERTHELOT, *J.* 1853, 502).

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{31}O_2$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 24,2° (HEINTZ).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{16}H_{31}O_2$. Wachsartig. Schmelzp.: 9° (BERTHELOT).

Octylester (aus Ricinusölalkohol) $C_8H_{17}.C_{16}H_{31}O_2$. Schmelzp.: 8,5° (HANHART, *J.* 1858, 301).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_{16}H_{31}O_2$. Hauptbestandtheil des Wallrathes. Lässt sich daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren isoliren. Schmelzp.: 53,5° (HEINTZ, *A.* 80, 297).

Cerylester $C_{27}H_{55}.C_{16}H_{31}O_2$. Hauptbestandtheil des Mohnwachses. Krystallpulver. Schmelzp.: 79° (HESSE, *B.* 3, 639).

Myricylester $C_{30}H_{61}.C_{16}H_{31}O_2$. Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses. Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 72° (BRODIE, *A.* 71, 159).

2. **Di(normal)heptylessigsäure** $CH(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Diheptylacetessigäther mit dem 3—4fachen Volumen Kalilauge (von 80—83%). $CH_3CO.C(C_7H_{15})_2.CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH(C_7H_{15})_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + C_2H_5(OH)$ (JOURDAN, *A.* 200, 116). — Krystallinisch. Schmelzp.: 26—27°; Siedep.: 240—250° bei 80—90 mm. Fast unlöslich in Wasser. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; scheidet sich aus den Lösungsmitteln stets ölig aus. Röthet deutlich Lakmus.

Die Salze der Alkalien verhalten sich wie Seifen; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Die Salze der Erden haben grofse Neigung in basische Salze überzugehen. — $BaĀ_2$. Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $CuĀ_2$. Blaugrüner, amorpher Niederschlag, der aus der alkoholischen Lösung durch Wasser sich körnig-krystallinisch ausscheidet. Schmelzp.: 227°.

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{31}O_2$. Entsteht direkt beim Kochen von Natriumalkoholat mit Heptylacetessigäther und und Heptyljodür. — Flüssig. Siedep.: 308,5—311°.

17. Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$.

Vorkommen. Im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). — *Bildung.* Durch Kochen von Cyancetyl mit alkoholischem Kali (BECKER, *A.* 102, 209; HEINTZ, *J.* 1857, 355). — Krystalle; bei 59,9° schmelzend (H.) — $BaĀ_2$ (B.).

Wahrscheinlich ist mit dieser Säure die Margarinsäure identisch, welche, neben Essigsäure, bei der Oxydation des Ketons $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch entsteht (KRAFFT, *B.* 12, 1672). — Diese Säure schmilzt bei 59,8° und siedet bei 277° bei 100 mm. — $Ba\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

18. Säuren $C_{18}H_{36}O_2$.

1. **Stearinsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in den meisten, besonders festen Fetten (Talg). Je höher der Schmelzpunkt eines Fettes liegt, um so reicher ist es gewöhnlich an Stearinsäure. — *Darstellung.* Man verseift Hammeltalg mit $^1/_4$—$^1/_8$ Thl. Aetzkali, zerlegt die Seife mit HCl und krystallisirt die freien Säuren wiederholt aus Alkohol um (vergl. PEBAL, *A.* 91, 138). — Noch geeigneter ist die Sheabutter zur Gewinnung von Stearinsäure, da dieselbe neben Tristearin nur Trioleïn enthält. — Das Stearin der Stearinkerzen besteht wesentlich aus Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure (und zugesetztem Paraffin). — Blättchen. Schmilzt bei 69,2° (HEINTZ, *A.* 92, 295) und erstarrt beim Erkalten grofsblätterig-krystallinisch. Siedep.: 359—383° (CARNELLY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360). Siedep.: 287° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 13, 1417). Löst sich in 40 Thln. kaltem Weingeist (spec. Gew. = 0,74) (CHEVREUL). Bei 23° löst 1 Thl. Benzol 0,22 Thl. und 1 Thl. CS_2 0,3 Thl. Stearinsäure (VOGEL, *J.* 1866, 892). — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht die Stearinsäure gröfstentheils unzersetzt über; daneben entstehen Stearon $C_{35}H_{70}O$, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Essigsäure CO_2 etc. (HEINTZ, *J.* 1855, 514).

Beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht ein bei 54—60° schmelzender Körper $C_{18}H_{34}O$, der sich nicht in Aetzkali löst.

Die stearinsauren Salze gleichen denen der Palmitinsäure. Die Salze der Alkalien sind harte Seifen, welche durch viel Wasser in saures Salz und freies Alkali zerlegt werden. Sie lösen sich unzersetzt in heifsem Weingeist (CHEVREUL).

Salze: CHEVREUL (GMELIN, *Handb.* 7, 1528); HEINTZ, *A.* 84, 299; REDTENBACHER, *A.* 35, 49. — $NaC_{18}H_{35}O_2$. — $Na\bar{A}.C_{18}H_{36}O_2$. Unlöslich in Wasser (CH.). — $K\bar{A}$. Nadeln. — $K\bar{A}$. $C_{18}H_{36}O_2$. Blättchen (CH.). — $Mg\bar{A}_2$. Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol) (H.). — $Ca\bar{A}_2$. Pulver (CH.). — $Sr\bar{A}_2$ (CH.). — $Ba\bar{A}_2$. Krystallinischer, in kochendem Alkohol unlöslicher Niederschlag (H.). — $Pb\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 125° (H.). — $Cu\bar{A}_2$. Hellblaues, amorphes Pulver (H.). — $Ag\bar{A}$. Voluminöser, amorpher Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{18}H_{35}O_2$. Schmelzp.: 38° (HANHART, *J.* 1858, 301).

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{35}O_2$. Krystallinisch, Schmelzp.: 33,7° (HEINTZ), 32,9° (PEBAL); siedet nicht unzersetzt bei 224° (DUFFY, *A.* 88, 292).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{18}H_{35}O_2$. Klebrige Masse; Schmelzp.: 25,5° (DUFFY), 2,5° (HANHART).

Octylester (aus Ricinusöl — Octylalkohol) $C_8H_{17}.C_{18}H_{35}O_2$. Schmelzp.: — 4,5° (HANHART).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_{18}H_{35}O_2$. Grofse, wallrathähnliche Blätter. Schmelzp.: 55—60° (BERTHELOT, *J.* 1858, 419).

2. **Dioctylessigsäure** $CH(C_8H_{19})_2.CO_2H$. *Bildung.* Dioctylmalonsäure $C(C_8H_{19})_2(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Dioctylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 165). Beim Kochen von Dioctylacetessigäther mit 3 Thln. Kali und $^3/_4$ Thln. Wasser (GUTHZEIT, *A.* 204, 11). — Warzen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 38,5°; Siedep.: 270—275° bei 100 mm (G.); siedet unzersetzt oberhalb 300 (B., C.). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol.

$Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Wird aus wässrigen Lösungen als flockiger Niederschlag erhalten, der bei längerem Stehen etwas krystallinisch wird (G.). — $Ag\bar{A}$. Dicker Niederschlag; etwas löslich in Alkohol und noch mehr in Aether (G.).

Aethylester $C_2H_5.H_{18}H_{35}O_2$. Flüssig. Siedep.: 275—280° bei 100 mm (GUTHZEIT).

19. Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$.

Vorkommen. In der Butter (HEINTZ, *P.* 90, 146); im Erdnussöl (aus den Früchten von Arachis hypogaea; GÖSSMANN, *A.* 89, 1). Das Fett aus den Fruchtkernen von Nephelium lappaceum (Ostindien) besteht aus Arachinsäureglycerid, gemengt mit sehr wenig Oelsäureglycerid (OUDEMANS, *Z.* 1867, 256). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ mit Aetzkali (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1877, 728). — *Darstellung.* Wie bei Stearin- oder Palmitinsäure. — Kleine glänzende Blätter. Schmelzp.: 75°. Die Salze gleichen denen der Stearinsäure.

Salze: SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 256. $KC_{20}H_{39}O_2$. Scheidet sich aus der heifsen alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die durch viel Alkohol krystallinisch wird. — $Mg\bar{A}_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). — $Sr\bar{A}_2$. — $Ba\bar{A}_2$. Krystallpulver, schwer löslich in kochendem

Alkohol. — $CuĀ_2$. Blaugrüner Niederschlag. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung nadelförmig ab. — AgĀ. Amorpher Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

Ester (CALDWELL, *A.* 101, 97). **Methylester** $CH_3.C_{20}H_{39}O_2$. Schuppen. Schmelzp.: 54—54,5°.

Aethylester $C_2H_5.C_{20}H_{39}O_2$. Zähe Krystallmasse. Schmelzp.: 50°.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{20}H_{39}O_2$. Schuppen. Schmelzp.: 44,8—45°.

20. Medullinsäure $C_{21}H_{42}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Knochenmarkfett des Ochsen, neben Palmitin- und Oelsäure (EYLERTS, *J.* 1860, 325). — Schmilzt bei 72,5°.

21. Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.

Vorkommen. Im Behenöl (aus dem Samen von Moringa oleïfera) (VÖLCKER, *A.* 64, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 73°. — $Na.C_{22}H_{43}O_2$. Gallerte; wird durch viel Alkohol krystallinisch. — $BaĀ_2$. — $PbĀ_2$.

Aethylester $C_2H_5.C_{22}H_{43}O_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 48—49°.

22. Säuren $C_{24}H_{48}O_2$.

1. **Gingkosäure.** *Vorkommen.* Im Fruchtfleisch von Salisburia adiantifolia (Gingko biloba). — Schmelzp.: 35° (SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 529).

2. **Paraffinsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Paraffin mit rauchender Salpetersäure (POUCHET, *Bl.* 23, 111). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 45—47°. Löst sich nicht in Wasser und verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. — Die Alkalisalze sind amorph und zerfliefslich.

23. Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$.

Vorkommen. Im Buchenholztheerparaffin (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1723). — *Darstellung.* Man kocht Rohparaffin einige Stunden lang mit Alkohol (von 90%). Beim Erkalten scheidet sich aus dem Alkohol Lignocerinsäure. Der Alkohol wird vom erstarrten Paraffinkuchen abgegossen und dieser noch einige Mal mit Alkohol ausgekocht. Die ausgeschiedene Säure krystallisirt man erst aus Alkohol und dann aus Ligroïn um (behufs Entfernung eines beigemengten höheren Alkohols) und führt sie hierauf — durch Behandeln mit Holzgeist und HCl — in den Methylester um und reinigt diesen durch Destillation. — Oder: Man löst die Säure in Soda, verdunstet die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Ligroïn und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5°. Erstarrt nach dem Schmelzen blätterig-krystallinisch. Löslich in Benzol, CS_2, Alkohol, Ligroïn, $CHCl_3$, Eisessig.

$Na.C_{24}H_{47}O_2$ (bei 100°). Pulver. — KĀ (bei 100°). Pulver, löst sich in Wasser zur Seifengallerte. — $Pb.Ā_2$ (bei 100°). Wird (aus alkoholischen Lösungen) als voluminöser Niederschlag erhalten. Pulver. Schmelzp.: 117°. Wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Benzol. — $CuĀ_2$ (bei 100°). Blaugrüner Niederschlag. Kaum löslich in absolutem Alkohol oder Aether; löslich in heifsem Benzol. — AgĀ. Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{24}H_{47}O_2$. Fettglänzende, spiefsige Blättchen. Schmelzp.: 56,5 bis 57°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, etwas weniger in Aether, Benzol, Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol (H., H.)

Aethylester $C_2H_5.C_{24}H_{47}O_2$. Gleicht dem Methylester. Schmelzp.: 55°. Siedet unzersetzt bei 305—310° bei 15—20 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gröfstentheils in Aethylen und Lignocerinsäure und daneben in CO_2, ein Keton $C_{47}H_{94}O$ (?) und Paraffin.

24. Hyaenasäure $C_{25}H_{50}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Fett der Analdrüsentaschen von Hyaena striata, neben Palmitin- und Oelsäureglycerid (CARIUS, *A.* 129, 168). — Krystallkörner; Schmelzp.: 77—78°. — $Ca(C_{25}H_{49}O_2)_2$. Krystallpulver; Schmelzp.: 85—90°. — $PbĀ_2$. Niederschlag. Sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol und daraus in mikroskopischen Nadeln sich abscheidend.

25. Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$.

Vorkommen. Frei im Bienenwachse (BRODIE, *A.* 67, 180) und im Carnaubawachs (BÉRARD, *Z.* 1868, 415); als cerotinsaures Ceryl im chinesischen Wachs (BRODIE). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Paraffin mit Chromsäure oder verdünnter Salpeter-

säure (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 65). Mit **rauchender** Salpetersäure entsteht keine Cerotinsäure (POUCHET, *B.* 7, 1453). — *Darstellung.* Bienenwachs wird 4—5 mal mit Alkohol ausgekocht und die beim Erkalten entstehenden Niederschläge so lange aus Alkohol krystallisirt, bis sie bei 70° schmelzen. Dann löst man sie in kochendem Alkohol, fällt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung und kocht das gefällte Bleisalz wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether aus. Man zerlegt das Bleisalz mit Essigsäure und krystallisirt die Säure aus absolutem Alkohol um. Sie kann dann noch in kochender Kalilauge gelöst und durch $BaCl_2$ gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen und durch eine Säure zerlegt (BRODIE). — Körnige Krystalle; Schmelzp.: 78°. — $Pb(C_{27}H_{53}O_2)_2$. — AgĀ.

Aethylester $C_2H_5.C_{27}H_{53}O_2$. — Wachsartig; Schmelzp.: 60° (B.).

Cerylester $C_{27}H_{55}.C_{27}H_{53}O_2$ — Bildet fast den einzigen Bestandtheil des chinesischen Wachses und kann daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol rein erhalten werden. — Im Opiumwachs (HESSE, *B.* 3, 638). — Schmelzp.: 82° (BRODIE).

26. Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

Bildung. Beim Erhitzen von Myricylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk auf 220° (BRODIE, *A.* 71, 149; PIEVERLING, *A.* 183, 353). — Seideglänzende Schuppen; Schmelzp.: 88,5°. Lässt sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether in eine bei 91° schmelzende und eine andere unter 88° schmelzende Säure trennen (SCHALFEJEW, *Ж.* 11, 113).

$Pb(C_{30}H_{59}O_2)_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in kochendem Chloroform. Krystallisirt aus Toluol bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln (P.). — AgĀ. Amorpher Niederschlag; schmilzt unter Zersetzung bei 94—95°. Löslich in $CHCl_3$ und Toluol (P.).

Aethylester $C_2H_5.C_{30}H_{59}O_2$. Schüppchen; Schmelzp.: 73° (P.).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{30}H_{59}O_2$. Nadeln; Schmelzp.: 69° (P.).

27. Säure $C_{34}H_{68}O_2$.

Vorkommen. Neben Cerotinsäure im Bienenwachs. Wird von ersterer durch fraktionirtes Fällen mit Bleizucker getrennt (SCHALFEJEW, *B.* 9, 278; *Ж.* 8, 96 u. 325). — Krystallisirt; Schmelzp.: 91°.

28. Theobromsäure $C_{64}H_{128}O_2$.

Vorkommen. In der Cacaobutter (KINGZETT, *B.* 10, 2243). — Schmelzp.: 72,2°.

Trennung homologer Fettsäuren.

a. Nichtflüchtige Säuren. Man bereitet eine kaltgesättigte alkoholische Lösung der Säuren und fällt sie partiell durch eine concentrirte wässrige Lösung von Magnesiumacetat, so dass jedesmal nur etwa $^1/_{30}$ der gelösten Säuren gefällt wird. Die ersten Niederschläge enthalten die kohlenstoffreichste, die letzten die kohlenstoffärmste Säure. Man kann auch Baryumacetat oder eine alkoholische Lösung von Bleizucker (PEBAL, *A.* 91, 141) anwenden. Zuletzt setzt man vor dem Fällen der Lösung etwas Ammoniak zu. Bei Anwendung von Magnesiumacetat werden selten alle Säuren eines Fettes ausgefällt. Man wendet dann, sobald $Mg(C_2H_3O_2)_2$ keinen Niederschlag mehr giebt, alkoholische Bleizuckerlösung an. Dieser Niederschlag wird für sich behandelt, indem man zunächst durch Aether Bleisalze der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ auszieht.

Die einzelnen Niederschläge werden mit kochender, verdünnter Salzsäure zerlegt, der Schmelzpunkt der freien Säuren bestimmt und die Säuren von annähernd demselben Schmelzpunkt wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Zuweilen bedarf es einer erneuerten, partiellen Fällung.

Eine Säure ist als rein zu betrachten, wenn ihr Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht ändert und wenn bei partieller Fällung mit $Mg(C_2H_3O_2)_2$ aus den Niederschlägen Säuren mit gleichem Schmelzpunkt resultiren (HEINTZ, *J. pr.* 66, 1). Ein Gemisch homologer Säuren zeigt meist einen niedrigen Schmelzpunkt (HEINTZ, *A.* 92, 295).

Ein Gemisch von

100	Stearinsäure und	0	Palmitinsäure	schmilzt	bei	69,2°
90	„	10	„	„	„	67,2°
70	„	30	„	„	„	62,9°
50	„	50	„	„	„	56,6°
30	„	70	„	„	„	55,1°
10	„	90	„	„	„	60,1°
0	„	100	„	„	„	62°.

Dabei erstarren nur die reinen Säuren schuppig-krystallinisch, Gemenge aber undeutlich-krystallinisch.

b. **Flüchtige Säuren** werden durch partielles Neutralisiren getrennt. Man theilt die Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kali, giebt den andern hinzu und destillirt. Hierbei bemächtigt sich die höher siedende Säure vorzugsweise des Kalis. Ueberwiegt in dem Gemenge die höher siedende Säure, so bleibt dieselbe rein im Retortenrückstand. Ist mehr von der flüchtigeren Säure vorhanden, so enthält das Destillat dieselbe in reinem Zustande. Ist in dem Säuregemisch Essigsäure vorhanden, so bleibt dieselbe stets als saures Kaliumacetat zurück (LIEBIG, *A.* 71, 355).

Buttersäure und Isovaleriansäure konnten nach diesem Verfahren nicht getrennt werden (VEIEL, *A.* 148, 163). — Bei der Destillation eines wässrigen Gemenges von 3 g Essigsäure, 4 g Buttersäure und 3 g Capronsäure destillirt (mit den Wasserdämpfen) erst die Capronsäure, dann die Buttersäure und zuletzt die Essigsäure über (Fitz, *B.* 11, 46).

Bei kleinen Mengen Säure ist es bequemer und exakter, die Säuren mit Silbercarbonat fraktionnirt zu sättigen. Man erhält zunächst das Salz der Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 296).

Fruchtäther.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen einen Geruch, der auffallend an den vieler Früchte erinnert. Sie dienen daher zur Fabrikation künstlicher Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte mit diesen Estern übereinstimmt, konnte wegen der ausnehmend geringen Menge von Riechstoffen in den Früchten bisher nicht festgestellt werden.

Aepfeläther: 1 Thl. Isovaleriansäureisoamylester und 6—8 Thle. Weingeist.

Ananasäther: Buttersäureäthylester in 8—10 Thln. Weingeist gelöst.

Aprikosenäther: Buttersäureisoamylester und Isoamylalkohol.

Birnenäther: 15 Thle. Essigsäureisoamylester, 1,5 Thl. Essigäther und 100—120 Thle. Weingeist.

Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureisoamylester.

Kirschenäther: Essig- und Benzoësäureäthylester.

Maulbeeräther: Korksäureäthylester.

Melonenessenz: Sebacylsäureäthylester in Weingeist gelöst (WAGNER).

Quittenäther: Pelargonsäureäthylester (KLETZINSKY, WAGNER, *Jahresber. d. chem. Technol.* 1866, 305).

Cognacessenz: Essigäther und Salpetrigäther, meist gemischt mit Weinfuselöl.

Rumessenz: Ameisensäureäthylester gemengt mit anderen Estern und gefärbt mit gebranntem Zucker.

Weinfuselöl (Drusenöl, Oenanthäther) wird durch Destillation von Weinhefe mit Wasser und $^1/_2$ Procent Schwefelsäure bereitet. Der Geruch desselben ist im concentrirten Zustande unangenehm, betäubend. Es wird zur Fabrikation von Cognacessenz und Kunstwein verwendet, da es den specifischen Weingeruch (nicht zu verwechseln mit dem Bouquet der Weine) vermittelt. Seine Bestandtheile sind wesentlich Caprinsäure, etwas Caprylsäure und sehr wenig Buttersäure, theils frei, zumeist aber an Isoamylalkohol und theilweise an Aethylalkohol gebunden (FISCHER, *A.* 118, 307; GRIMM, *A.* 157, 264).

Das Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins hält Propylalkohol (CHANCEL, *J.* 1853, 503), Hexylalkohol (FAGET, *A.* 88, 325) und höhere Homologe.

Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins ist wesentlich Isoamylalkohol (DUMAS, *A.* 13, 80). WÜRTZ (*A.* 85, 197) wies darin Isobutylalkohol nach und JOHNSON (*J.* 1854, 445) Caprinsäure. Das Fuselöl des Getreidebranntweins ist dem des Kartoffelfuselöls sehr ähnlich, nur ist der Isoamylalkohol noch mehr überwiegend. (Vgl. übrigens KOLBE, *A.* 41, 53; MULDER, *Berzl. Jahresb.* 23, 456). WETHERILL (*J.* 1853, 441) konnte darin Essigsäure und Caprylsäure, aber keinen Isobutylalkohol nachweisen.

Runkelrübenfuselöl enthält, außer Isoamylalkohol, Isobutylalkohol (WÜRTZ, *A.* 93, 107), aber keine höheren Homologen (PERROT, *A.* 105, 64). An Säuren sind darin aufgefunden: Capron-, Capryl-, Caprinsäure (MÜLLER, *J.* 1852, 498; FEHLING, *J.* 1853, 441) und Pelargonsäure (PERROT).

Das Fuselöl der schottischen Brennereien enthält Isoamylalkohol, caprinsaures und wenig carprylsaures Isoamyl (ROWNEY, *J.* 1851, 442; 1852, 499).

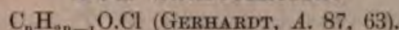
Im Fuselöl aus Krappwurzelweingeist fand JEANJEAN (*A.* 101, 94) Isoamylalkohol, einen bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und Links-Borneol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. PERROT, *A.* 105, 67).

Es verdient bemerkt zu werden, dass die gewöhnlichen Fuselöle stets mehr oder weniger Weingeist enthalten.

XVI. Säurechloride

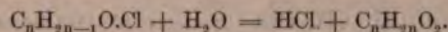
$C_nH_{2n-1}O.Cl$ (GERHARDT, *A.* 87, 63).

Ersetzt man in den Säuren das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor, so entstehen Säurechloride. Sie entsprechen den analogen Verbindungen (NO_2Cl, SO_2Cl_2, $POCl_3$) der unorganischen Chemie. Man kann sie als gemischte Anhydride betrachten, entstanden durch Vereinigung der Säuren mit Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Wasser. Durch Wasser und noch leichter durch Alkalien werden die Säurechloride in HCl und die organische Säure zerlegt:



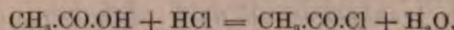
$$C_nH_{2n-1}O.Cl + H_2O = HCl + C_nH_{2n}O_2.$$

Daher können Säurechloride nicht durch blofses Behandeln der Säuren mit Salzsäure dargestellt werden. Das frei werdende Wasser würde das gebildete Chlorid sofort wieder zersetzen. Hemmt man aber die Wirkung des Wassers, etwa durch hinzugefügtes Phosphorsäureanhydrid (FRIEDEL, *Z.* 1869, 489; vgl. BEKETOW, *A.* 109, 256), so lassen sich aus Säure und HCl (selbst bei 0° DEMOLE, *B.* 10, 1790) Säurechloride darstellen. Auf diese Weise erklärt sich auch die Bildung zusammengesetzter Aether beim Sättigen der Lösung einer Säure in einem Alkohol mit Salzsäuregas. Es entsteht zunächst ein Säurechlorid (S. 104):



$$CH_3.CO.OH + HCl = CH_3.CO.Cl + H_2O,$$

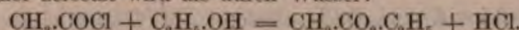
das vom Alkohol eher zersetzt wird als durch Wasser:



$$CH_3.COCl + C_2H_5.OH = CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCl.$$

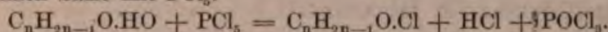
Die Säurechloride sind nämlich in Wasser schwer- oder unlöslich. Das Wasser wirkt daher nur langsam ein. In Alkoholen lösen sich aber die Chloride sehr leicht, und deshalb wirken Alkohole auf sie viel rascher ein als Wasser.

Die Darstellung der Säurechloride erfolgt allgemein durch Behandeln der Säuren oder ihrer trocknen Salze mit PCl_5.



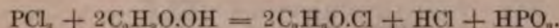
$$C_nH_{2n-1}O.HO + PCl_5 = C_nH_{2n-1}O.Cl + HCl + POCl_3.$$

Besitzt das entstandene Chlorid einen ähnlichen Siedepunkt wie das gleichzeitig gebildete Phosphoroxychlorid, so wendet man zweckmäfsiger Phosphorchlorür PCl_3 an (BÉCHAMP, *J.* 1855, 504):

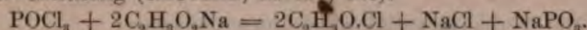


$$PCl_3 + 2C_2H_3O.OH = 2C_2H_3O.Cl + HCl + HPO_2.$$

Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salze entstehen ebenfalls Chloride. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung (GEUTHER, *A.* 123, 113):



$$POCl_3 + 2C_2H_3O_2Na = 2C_2H_3O.Cl + NaCl + NaPO_3.$$



Man braucht zu diesem Zweck nicht erst Phosphoroxychlorid darzustellen. Man mischt gleiche Moleküle Säure und PCl_5, entfernt durch Erwärmen die gebildete Salzsäure und giebt noch 2 Mol. des trocknen (Natrium-)Salzes hinzu. — Phosphoroxychlorid wirkt auch auf die freien Säuren ein, unter Bildung von Chlorid (KANNONIKOW, *B.* 7, 1650).

Die Säurechloride sind meist flüchtige, specifisch schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von niederem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Sie sind sehr reaktionsfähig. Bei der Einwirkung von Alkoholen (s. oben) entstehen zusammengesetzte Aether. Ammoniak wirkt lebhaft ein unter Bildung von Säureamiden. Mit Alkalisalzen organischer Säuren geben sie Säureanhydride. Zinkalkyle liefern, je nach der Art der Einwirkung, tertiäre Alkohole oder Ketone (PAWLOW, *Ж.* 8, 291; *A.* 188, 104). Chlor wirkt bei Gegenwart von Jod viel leichter substituirend ein, als auf Säuren (JAZUKOWITZSCH, *Z.* 1868, 234). Behandelt man das Gemenge einer Säure und ihres Chlorides mit Natriumamalgam, so wird das Chlorid zu Alkohol reducirt. Auf diese Weise (LINNEMANN, *A.* 161, 184) können Säuren leicht wieder in den ihnen entsprechenden Alkohol übergeführt werden (BAEYER, *B.* 2, 98).

Das Chlorid, Bromid u. s. w. der Ameisensäure existiren nicht.

1. Essigsäurechlorid, Chloracetyl $C_2H_3O.Cl = CH_3.COCl$. *Darstellung.* Man giefst allmählich 6 Thle. PCl_3 zu 9 Thln. Eisessig, erwärmt gelinde, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, und destillirt aus dem Wasserbade. — Erstickend riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Siedep.: 50,9° (cor.); spec. Gew. = 1,13773 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.*

[illegible]. Siedep.: [illegible] bei [illegible] mm; spec. Gew. = [illegible] bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 14). — PCl_5 wirkt bei [illegible] leicht ein unter Bildung von gechlortem Chloracetyl $CH_2Cl.COCl$ (SAMOSADSKY, *Z.* 1870, [illegible]), $CCl_3.COCl$, $C_2H_2Cl_4$ und CCl_4 (HÜBNER, *A.* [illegible]). — Zink wirkt reducirend, indem sich **Acetylid** $C_{14}H_{18}O_4$ bildet, das aus Chloroform in rothen Blättchen krystallisirt (TOMMASI, QUESNEVILLE, *J.* 1873, 534). [illegible] H [illegible] Gelbe Oktaeder. Schmelzp.: [illegible]. Raucht an der Luft; wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile. Löslich in CS_2 (BERTRAND, *B.* [illegible]).

2. Propionsäurechlorid, Chlorpropionyl $C_3H_5O.Cl = C_2H_5.CO.Cl$. Siedep.: [illegible] (SESTINI, *Bl.* 11, 470); 77,5—78,5° bei 723,7 mm; spec. Gew. = 1,0646 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 14).

3. Buttersäurechlorid $C_4H_7O.Cl$. Normalbutyrylchlorid $CH_3(CH_2)_2.COCl$. Siedep.: 100—101,5° (LINNEMANN, *A.* 161, 179). Spec. Gew. = 1,0277 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 19). Mit Natriumamalgam erhält man daraus **Dibutyryl** $C_8H_{14}O_2 = (C_4H_7O)_2$.

Isobutyrylchlorid $(CH_3)_2CH.COCl$. Siedep.: 92° (MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 501). Spec. Gew. = 1,0174 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 20).

4. Valeriansäurechloride $C_5H_9O.Cl$. 1. Isovalerylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.COCl$ — Siedep.: 113,5—114,5° bei 725,7 mm. Spec. Gew. = 0,9887 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 24). Spec. Gew. = 1,005 bei 6° (BÉCHAMP, *J.* 1856, 429).

2. Trimethylessigsäurechlorid $(CH_3)_3C.CO.Cl$. Siedep.: 105—106° (BUTLEROW).

5. Capronsäurechloride $C_6H_{11}O.Cl$. 1. Normalcapronylchlorid $CH_3.(CH_2)_4.COCl$. Siedep.: 136—140° (BÉCHAMP, *A.* 130, 364).

2. Dimethyläthylessigsäurechlorid $(C_2H_5)C(CH_3)_2.COCl$. Siedep.: 13[illegible] (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 105; *Z.* 7, 228).

6. Pelargonsäurechlorid $C_9H_{17}O.Cl$. Siedep.: 220° (CAHOURS, *J.* 1850, 402).

7. Caprinsäurechlorid $C_{10}H_{19}O.Cl$. Siedep.: 200—220° (GRIMM, *A.* 157, 272).

8. Palmitinsäurechlorid $C_{16}H_{31}O.Cl$. Bräunliche, bei 50° schmelzende Masse (VILLIERS, *B.* 9, 1932).

9. Arachinsäurechlorid $C_{20}H_{39}O.Cl$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 66—67°. Sehr unbeständig (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

10. Lignocerinsäurechlorid $C_{24}H_{47}O.Cl$. Gelbliche Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 48—50°. Sehr leicht löslich in Aether und Ligroïn (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1720).

XVII. Säurebromide

$C_nH_{2n-1}O.Br$.

Darstellung und Verhalten genau wie bei den Chloriden.

1. Essigsäurebromid, Bromacetyl $C_2H_3O.Br$. *Darstellung.* 33 Thle. rother Phosphor werden mit 90 Thln. Eisessig übergossen und 240 Thle. Brom zugetröpfelt (GAL, *A.* 129, 53). Nach HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 83) nimmt man 1 Thl. Phosphor, 15 Thle. Essigsäure und 40 Thle. Brom. — Siedep. 81° (RITTER, *A.* 95, 208). Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entstehen die Bromide der gebromten Essigsäuren (GAL.). — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1658.

2. Propionsäurebromid $C_3H_5O.Br$. Siedep.: 96—98°; spec. Gew. = 1,465 bei 14° (SESTINI, *Bl.* 11, 468).

3. Normalbutyrylbromid $C_4H_7O.Br$. Siedep.: 128° (BERTHELOT, *J.* 1857, 344).

4. Isovalerylbromid $(CH_3)_2.CH.CH_2.COBr$. Siedep.: 143° (SESTINI).

XVIII. Säurejodide

$C_nH_{2n-1}O.J$.

Bildung. Durch Destillation der wasserfreien Alkalisalze mit Jodphosphor (CAHOURS, *A.* 104, 111). Verhalten wie bei den Chloriden.

1. Essigsäurejodid, Jodacetyl $C_2H_3O.J$. *Darstellung.* 1 Thl. Phosphor wird mit $3^2/_4$ Thln. Essigsäureanhydrid übergossen und dann werden allmählich 5 Thle. Jod zugefügt. —

Braune Flüssigkeit von erstickendem Geruch; raucht stark an der Luft. Siedep.: 108°; spec. Gew. = 1,98 bei 17° (GUTHRIE, *A.* 103, 335).

2. Propionsäurejodid $C_3H_5O.J$. Siedep.: 127—128° (SESTINI, *Bl.* 11, 469).

3. Normalbutyryljodid $C_4H_7O.J$. Siedep.: 146—148° (CAHOURS).

4. Isovaleryljodid $(CH_3)_2.CHCH_2.COJ$. Siedep.: 168° (CAHOURS).

XIX. Säurecyanide

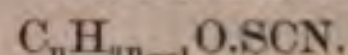

$C_nH_{2n-1}O.CN$.

Man erhält die Cyanide durch Erhitzen der Säurechloride mit Cyansilber bei 100° im zugeschmolzenen Rohr. Es sind Flüssigkeiten, welche durch Wasser langsam in Säure und HCy gespalten werden (HÜBNER, *A.* 120, 334; 124, 315).

1. Acetylcyanid $C_2H_3O.CN$. Siedep.: 93°. Geht bei vorsichtigem Behandeln mit Salzsäure in Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ über. Bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit festem Aetzkali oder Natrium geht es in das polymere Diacetylcyanid $(C_2H_3O.CN)_2$ über. Dieses krystallisirt, schmilzt bei 69° und siedet bei 208—209°. Dampfdichte = 4,9 — 5,0 (ber. = 4,8). Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Kali zerfällt es gleichfalls in Blausäure und Essigsäure.

2. Isovalerylcyanid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CN$. Siedep.: 145—150°. Zerfällt durch Zink und verdünnte Schwefelsäure in Blausäure und Isovaleriansäure (HÜBNER, *A.* 131, 74).

XX. Säurerhodanide

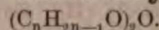

$C_nH_{2n-1}O.SCN$.

1. Acetylrhodanid $C_2H_3O.S.CN$. — *Bildung.* Aus Chloracetyl und Rhodanblei.

Bei 132—133° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,151 bei 16°. Riecht äußerst stechend. Zerfällt mit Wasser in Essigsäure und Rhodanwasserstoff. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Spaltung und außerdem Bildung von Persulfocyansäure, CS_2 und COS. Silberoxyd wirkt heftig ein: man erhält Acetonitril, CO_2 und Ag_2S. Verbindet sich in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas zu einem nicht flüchtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Oel, das mit Eisenchlorid sich blutroth färbt (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 295).

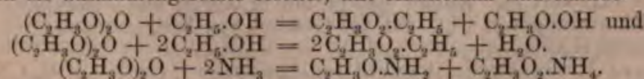
2. Butyrylrhodanid $C_4H_7O.S.CN$. Siedet, unter Zersetzung, bei 180° (MIQUEL).

XXI. Säureanhydride


$(C_nH_{2n-1}O)_2O$.

Die Anhydride unterscheiden sich von den Säuren durch die Elemente des Wassers, doch können aus Säuren durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5) nur geringe Mengen Anhydrid gebildet werden. Die Anhydride entstehen aber sehr leicht bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkalisalze der Säuren. $C_nH_{2n-1}O.Cl + C_nH_{2n-1}O.ONa = (C_nH_{2n-1}O)_2O + NaCl$ (GERHARDT, *A.* 87, 149). Die Darstellung fällt daher zuweilen mit jener der Säurechloride zusammen. Gewinnt man nämlich Letztere unter Anwendung von Alkalisalzen, so braucht nur für den vorliegenden Zweck die doppelte Menge an Salz genommen zu werden. $POCl_3 + 4C_nH_{2n-1}O_2Na = 2(C_nH_{2n-1}O)_2O + NaPO_3 + 3NaCl$. — Durch Erwärmen der Säurechloride mit Säuren lassen sich ebenfalls sehr zweckmäßig Säureanhydride darstellen (LINNEMANN, *A.* 161, 179).

Die Anhydride sind flüchtige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und von höherem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Ihr Verhalten entspricht ganz dem der Säurechloride. Durch Wasser gehen sie langsam, rascher durch Alkalien, in Säuren über. Mit Alkohol bilden sie zusammengesetzte Aether, mit Ammoniak Säureamide.


$$(C_2H_3O)_2O + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_3O.OH \text{ und}$$
$$(C_2H_3O)_2O + 2C_2H_5.OH = 2C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O.$$
$$(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O_2.NH_4.$$

Durch Natriumamalgam werden die Anhydride zu Alkohole reducirt (LINNEMANN, *A.* 148, 249). Die Anhydride verbinden sich mit wasserfreien Oxyden (CaO, BaO, PbO, HgO) beim Erhitzen über 100° zu Salzen. Buttersäureanhydrid liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Aether $(C_2H_5)_2O$ auf 100° etwas Buttersäureester (J. BÉCHAMP, *A. ch.* [5] 12, 507).

Wirken Säurechloride auf die Salze einer anderen Säure ein, so entstehen gemischte Anhydride. Besonders leicht gelingt dies mit dem Chlorid der Benzoësäure $C_7H_5O.Cl$ (Chlorbenzoyl). Die gemischten Anhydride dieser Säure zerfallen sämmtlich bei der Destillation: $2C_2H_3O.O.C_7H_5O = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O$. Da nun das Anhydrid der Benzoësäure nicht flüchtig ist, so ergiebt sich aus dieser Reaktion folgendes Verfahren zur Darstellung einfacher Säureanhydride: man destillirt ein Alkalisalz der Säure mit Chlorbenzoyl: $2C_2H_3O_2Na + 2C_7H_5O.Cl = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O + 2NaCl$ (GERHARDT).

1. Ameisensäureanhydrid $(CHO)_2O$ existirt nicht. Chlorbenzoyl wirkt auf Natriumformiat nach der Gleichung $CHO_2Na + C_7H_5OCl = CO + C_7H_5O.OH + NaCl$ (GERHARDT).

2. Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3 = (C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Essigsäure (GAL, ETARD, *B.* 9, 444). Aus Chloracetyl und BaO bei 100° (GÀL). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit Schwefelkohlenstoff auf 165° (BROUGHTON, *Z.* 1865, 306). $2Pb(C_2H_3O_2)_2 + CS_2 = 2(C_2H_3O)_2O + 2PbS + CO_2$. — *Darstellung.* Man tropft 1 Mol. $POCl_3$ auf 4 Mol. Natriumacetat und destillirt (GERHARDT). — Man destillirt 1 Mol. $C_2H_3O_2Na$ mit 1 Mol. Chloracetyl. — Man digerirt gleiche Moleküle Eisessig und Chloracetyl (KANONNIKOW, SAYTZEW, *A.* 185, 192). — Stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137,9° (cor.); spec. Gew. = 1,0969 bei 0°; = 1,0799 bei 15,2° (KOPP, *A.* 94, 293). — Salzsäuregas wirkt bei 100° lebhaft ein, indem Essigsäure und Chloracetyl entstehen (GAL, *A. ch.* [3] 66, 187). $(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.OH$. Chlor und Brom wirken bei 100° ebenfalls leicht ein nach der Gleichung: $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = CH_2Cl.CO_2H + C_2H_3O.Cl$ (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1687. — Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Aceton (JAHN, *M.* 1, 696). — PCl_5 erzeugt Chloracetyl (RITTER, *A.* 95, 208): $(C_2H_3O)_2O + PCl_5 = 2C_2H_3O.Cl + POCl_3$. — Gepulvertes Chlorzink wirkt bei 100° ein unter Bildung von Essigsäure und einem braunen Huminkörper $(C_4H_2O)_x$ (BAUER, *J.* 1861, 358). — Zerfällt beim Erhitzen mit (festem) Chloraluminium unter Abscheidung von Chloracetyl: $3(C_2H_3O)_2O + AlCl_3 = 3C_2H_3OCl + Al(C_2H_3O_2)_3$ (ADRIANOWSKY, *Ж.* 11, 116).

Verbindungen. $(C_2H_3O)_2O.2C_2H_3O_2K$. Entsteht beim Auflösen von trocknem Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid bei 100°. — Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Kaliumacetat (GERHARDT). — $SnO_2.2(C_2H_3O)_2O$. Entsteht beim Erhitzen von getrockneter Metazinnsäure mit Essigsäureanhydrid auf 165°. — Lange Nadeln. Beim Waschen mit Aether hinterbleibt die Verbindung $SnO_2.(C_2H_3O)_2O$ (LAURENCE, *J.* 1872, 492).

Gemischte Anhydride. Unterchlorig-Essigsäureanhydrid (essigsaures Chlor) $CH_3.CO.OCl$ (SCHÜTZENBERGER, *A.* 120, 113; *J.* 1862, 240). — *Bildung.* Essigsäureanhydrid und Unterchlorigsäureanhydrid verbinden sich bei 0° zu einer nur in der Kälte und im Dunkeln beständigen Flüssigkeit: $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O = 2C_2H_3O.OCl$. Wasser spaltet die Verbindung sofort in Essigsäure und HClO. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Lichte zersetzt sie sich allmählich und bei 100° explosionsartig in Essigsäureanhydrid, Chlor und Sauerstoff. Metalle (Hg, Zn) wirken ein unter Bildung von Acetaten. Verbindet sich direkt mit Aethylen zu essigsalzsaurem Glykol. Durch Brom oder Jod wird Chlor ausgeschieden, indem Unterbromig-Essigsäureanhydrid u. s. w. entstehen. ARONHEIM (*B.* 12, 26) vermochte diese Verbindung, ebenso das „essigsaure Jod", nicht zu erhalten.

Unterjodig-Essigsäureanhydrid (essigsaures Jod) $C_2H_3O_2J$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorjod auf trocknes Natriumacetat, lässt sich aber nicht isoliren. Leitet man Cl_2O in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, so scheiden sich zunächst gelbe Nadeln $J(C_2H_3O_2)_2Cl$ aus. Diese sind eine Verbindung von essigsaurem Chlor und Jod $(C_2H_3O_2.Cl + C_2H_3O_2.J)$, welche durch Wasser sofort in Essigsäure, Chlorjod, HCl und HJO_3 gespalten wird. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf 100° tritt Zersetzung in Jodessigsäure, Chloracetyl, Methylacetat und CO_2 ein (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 482, 590).

Aus $(C_2H_3O)_2O$, Jod und mehr Cl_2O erhält man farblose Prismen von $(C_2H_3O)_3O_2.J = (C_2H_3O)_2O.C_2H_3O_2J$. Dieser Körper zerfließt rasch an der Luft unter Jodabscheidung. Bei 100—140° explodirt er. Kupfer spaltet ihn in Acetat und Jodkupfer. — Als Endprodukt der Einwirkung von Cl_2O auf das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Jod entsteht die Säure $C_6H_9ClO_6$.

Cyansäure-Essigsäureanhydrid (essigsaures Cyan) $C_2H_3O_2.CN$. Die wahrscheinlich polymere Form dieser Verbindung entsteht als pulverige Masse beim Zusammenbringen von Silbercyanat mit Chloracetyl. Bei der Destillation derselben erhält man, neben CO_2, ein bei 80—85° siedendes Gemenge von flüssigem, essigsaurem Cyan und Acetonitril. $CH_3.CO_2CN = CH_3.CN + CO_2$. Wasser zerlegt diese Flüssigkeit in CO_2 und Acetamid $CH_3.CO_2CN + H_2O = CH_3.CO.NH_2 + CO_2$ (SCHÜTZENBERGER, *A.* 123, 271).

Schweflig-Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2SO_3$ (TOMMASI, *B.* 7, 826.). *Bildung.* Aus Chloracetyl und Bleisulfit. — Stark riechende Flüssigkeit; wird durch Wasser in Essigsäure und SO_2 gespalten.

Acetylpyrophosphorige Säure $P_2H_3(C_2H_3O)O_5 + 2H_2O$ (MENSCHUTKIN, *A.* 133, 317). — *Bildung.* Gleiche Moleküle Chloracetyl und phosphorige Säure werden 50 Stunden lang auf 120° erhitzt. — Krystallinische Masse, die bei 100° das Krystallwasser verliert und in höherer Temperatur sich, ohne zu schmelzen, zersetzt. Zweibasische Säure. — $K_2.P_2H(C_2H_3O)O_5 + 2^1/_2 H_2O$, in Wasser sehr lösliche, schief-rhombische Krystalle. — $Ba.P_2H(C_2H_3O)O_5$. Niederschlag. — $PbP_2H(C_2H_3O)O_5$. Weifser Niederschlag.

Acetylpyrophosphorsaures Baryum $BaP_2H(C_2H_3O)O_7 + 2H_2O$ erhält man als krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in verdünnten Säuren schwer löslichen Niederschlag, durch Vermischen einer Lösung von acetylpyrophosphorigsaurem Baryum mit einer Lösung von BaO_2 in verdünnter HCl. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wird die Acetylpyrophosphorsäure nur sehr schwer in Phosphorsäure übergeführt, sehr leicht aber beim Schmelzen mit KHO oder Na_2CO_3 (MENSCHUTKIN, *A.* 136, 254).

Diacetylphosphorsäure $PH_3(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Silberphosphat (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 170). — Zähe Flüssigkeit; zerfällt beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und H_3PO_4. — $CaPH(C_2H_3O)_2O_5 + 2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. Das Bleisalz wird durch Fällung erhalten.

Kiesel-Essigsäureanhydrid $Si(C_2H_3O)_4O_4$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 174). *Bildung.* Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Chlorsilicium. — Krystallinische Masse, zieht rasch Wasser an und zersetzt sich mit Wasser heftig in Essigsäure und gelatinöse Kieselerde. Schmelzp.: 110°; Siedep.: 148° bei 5—6 mm. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt der Körper bei 160—170° in $(C_2H_3O)_2O$ und SiO_2. Alkohol zerlegt ihn in Essigäther und Kieselerde, Ammoniakgas in Acetamid und Kieselerde.

Kieselsäureacetyl-Triäthyläther $Si(OC_2H_5)_3(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Kieselsäureäther und Essigsäureanhydrid bei 180° (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1866, 491). Flüssig; Siedep.: 192—197.

Verhalten des Essigsäureanhydrids gegen As_2O_3, B_2O_3: SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 438; gegen $TiCl_4$: FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 178; gegen $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$: BERTRAND, *Bl.* 33, 253; gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 177.

3. Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3 = (C_3H_5O)_2O$. Siedep.: 165° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 322), 168—169°; spec. Gew. = 1,0169 bei 15° (PERKIN, J. 1875, 520).

4. Buttersäureanhydrid $C_8H_{14}O_3 = (C_4H_7O)_2O$. 1. Normalbuttersäure. *Darstellung.* Aus Chlorbutyryl und Buttersäure. — Siedep.: 191—193° (LINNEMANN); spec. Gew. = 0,978 bei 12,5° (GERHARDT).

Gemischte Anhydride. Unterchlorig-Buttersäureanhydrid $C_3H_7.CO_2Cl$. — *Bildung.* Aus Cl_2O und Buttersäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1862, 248). — Gelbes Oel. Zerfällt mit Jod in Cl und buttersaures Jod $(C_4H_7O)_3O_3J$, das auch aus ClJ und Natriumbutyrat entsteht und in Nadeln krystallisirt.

5. Isobuttersäureanhydrid. Siedep.: 180—181° (MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 501).

6. Valeriansäureanhydrid $C_{10}H_{18}O_3 = (C_5H_9O)_2O$. 1. Säure aus Fuselöl. Siedep.: 215° (CHIOZZA, *A.* 84, 107). — 2. Aus Trimethylessigsäure. Siedep.: 190° (BUTLEROW).

7. Capronsäureanhydrid $C_{12}H_{22}O_3 = (C_6H_{11}O)_2O$. Flüssig (CHIOZZA, *A.* 86, 259).

8. Oenanthsäureanhydrid $C_{14}H_{26}O_3 = (C_7H_{13}O)_2O$. Siedep.: 268—271°; spec. Gew. = 0,932 bei 21° (MEHLIS, *A.* 185, 371; vgl. MALERBA, *A.* 91, 102).

9. Caprylsäureanhydrid $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$. Siedep.: 280—290° (CHIOZZA, *A.* 85, 229).

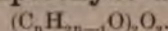
10. Pelargonsäureanhydrid $C_{18}H_{34}O_3 = (C_9H_{17}O)_2O$. Oel, leichter als Wasser, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei +5° (CHIOZZA, *A.* 85, 231).

11. Palmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3 = (C_{16}H_{31}O)_2O$. Schmelzp.: 64° (VILLIER, *B.* 9, 1932).

12. Acetyl-Arachinsäureanhydrid $C_{22}H_{42}O_3 = C_2H_3O.O.C_{20}H_{39}O$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 60° (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

13. Valeryl-Arachinsäureanhydrid $C_{25}H_{48}O_3 = C_5H_9O.O.C_{20}H_{39}O$. Schmelzp.: 68° (TASSINARI).

XXII. Superoxyde der Säuren



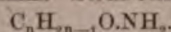
$$(C_nH_{2n-1}O)_2O_2.$$

Beim Behandeln von Baryumsuperoxyd mit Säureanhydriden entstehen wenig beständige Superoxyde organischer Säuren: $2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2$. Wie ihre Bildung, so entspricht auch ihr Verhalten dem des Wasserstoffsuperoxydes. Es sind ölige Körper, die sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen (Brodie, *J.* 1863, 317).

1. **Acetylsuperoxyd** $(C_2H_3O)_2O_2$. *Darstellung.* BaO_2 wird in eine Lösung von $(C_2H_3O)_2O$ in Aether eingetragen. — Klebrige Flüssigkeit, zersetzt sich rasch an der Luft. Bleicht Indigolösung, scheidet aus HJ Jod ab, oxydirt Manganoxdulhydrat, reducirt aber nicht CrO_3 oder $HMnO_4$.

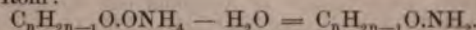
2. **Butyrylsuperoxyd** $(C_4H_7O)_2O_2$ und **Isovalerylsuperoxyd** $(C_5H_9O)_2O_2$ sind in Wasser wenig lösliche Oele.

XXIII. Säureamide



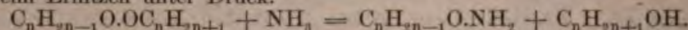
$$C_nH_{2n-1}O.NH_2.$$

Als Säureamide bezeichnet man Derivate, gebildet durch Austausch des Wasserrestes (OH) in der Carboxylgruppe gegen Amid (NH_2). Von den Ammoniaksalzen unterscheiden sich die Amide durch ein Minus von H_2O. Sie entstehen aus diesen Salzen durch bloſse Wasserentziehung (trockne Destillation) und gehen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien leicht wieder in die Ammoniaksalze über. Ebenso beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr:



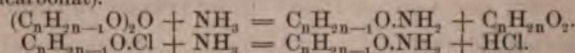
$$C_nH_{2n-1}O.ONH_4 - H_2O = C_nH_{2n-1}O.NH_2.$$

Die Amide entstehen ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aether organischer Säuren. In der Kälte verläuft die Reaktion sehr langsam, rascher beim Erhitzen unter Druck.



$$C_nH_{2n-1}O.OC_nH_{2n+1} + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + C_nH_{2n+1}OH.$$

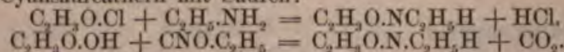
Leichter erhält man die Amide beim Behandeln der Anhydride mit Ammoniak, am bequemsten aber aus den Chloriden und concentrirtem wässrigem Ammoniak (oder trocknem Ammoniumcarbonat).



$$(C_nH_{2n-1}O)_2O + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + C_nH_{2n}O_2.$$
$$C_nH_{2n-1}O.Cl + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + HCl.$$

Die Amide entstehen auch noch bei der Destillation der Säuren mit Rhodankalium (Letts, *B.* 5, 669; Kekulé, *B.* 6, 112) $2C_2H_3O.OH + KCNS = C_2H_3O.NH_2 + KC_2H_3O_2 + COS$. Da hierbei aber nur die Hälfte der Säure in Amid übergeht, so übergieſst man das gut gekühlte Rhodankalium mit einem Gemisch äquivalenter Menge Säure und Schwefelsäure (Hemilian, *A.* 176, 7) $2C_4H_7O.OH + 2KCNS + H_2SO_4 = 2C_4H_7O.NH_2 + K_2SO_4 + 2COS$. Man kocht einige Zeit und destillirt das Amid ab (Darstellung von Amiden). Die Amide sind meist fest, und die niederen Homologen wenigstens unzersetzt flüchtig. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Sie reagiren neutral und entwickeln in der Kälte mit Kali kein Ammoniak. Sie verbinden sich mit Säuren (HCl, HNO_3), aber auch mit einigen Metalloxyden (besonders HgO — Dessaignes, *A.* 82, 231).

Der Wasserstoff des Amidrestes kann durch Radikale vertreten werden. Säurechloride wirken direkt substituirend ein. Doch kann direkt nur ein Säureradikal eingeführt werden. Die Derivate mit 2 und 3 Säureradikalen entstehen bei der Einwirkung von Säuren auf Säurenitrile. Die Einführung eines Alkoholradikals — etwa durch Behandeln der Amide mit Alkoholjodüren — gelingt nicht. Man erhält dergleichen Derivate aber durch Behandeln der Säurechloride (oder zusammengesetzten Aether) mit Alkoholbasen oder durch Behandeln von Cyansäureäthern mit Säuren:



$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.NH_2 = C_2H_3O.NC_2H_5H + HCl.$$
$$C_2H_3O.OH + CNO.C_2H_5 = C_2H_3O.N.C_2H_5H + CO_2.$$

1. **Ameisensäureamid** (Formamid) $CHO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ameisensaurem Aethyl mit Ammoniak (Hofmann, *J.* 1863, 319); bei der Eiwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kaliumcyanat (Basarow, *B.* 4, 409). — *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. trocknes Ammoniumformiat mit 1 Thl. Harnstoff so lange auf 140°, als noch Ammoniumcarbonat entweicht (Berend, *A.* 128, 335) $2CHO_2.NH_4 + CO(NH_2)_2 = 2CHO.NH_2 + (NH_4)_2CO_3$. — Flüssig; destillirt im Vacuum unzersetzt bei 150°. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 192—195°, dabei zum Theil in CO und NH_3 zerfallend. Concentrirte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak.

Methylformamid $CHO.N(CH_3)H$ (LINNEMANN, *J.* 1869, 601). *Bildung.* Bei der Destillation von ameisensaurem Methylamin. — Flüssig; Siedep.: 180—185° (GAUTIER, *J.* 1869, 618), 190° (LINNEMANN); spec. Gew. = 1,011 bei 19°.

Aethylformamid $CHO.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Aus cyansaurem Aethyl und Ameisensäure (WÜRTZ, *J.* 1854, 567); durch Destillation von ameisensaurem Aethylamin (LINNEMANN); aus Isopropionitril und Essigsäure oder aus salzsaurem Isopropionitril und Kalilauge (GAUTIER): die Verbindung des Chlorals mit Aethylamin zerfällt beim Destilliren in $CHCl_3$ und Aethylformamid (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Flüssig; Siedep.: 199° (WÜRTZ); spec. Gew. = 0,952 bei 21° (LINNEMANN); = 0,967 bei 2° (WÜRTZ).

Diäthylformamid $CHO.N(C_2H_5)_2$ (LINNEMANN). *Bildung.* Durch Destillation von ameisensaurem Diäthylamin. — Flüssig; Siedep. 175—178°; spec. Gew. = 0,908 bei 19°.

Isopropylformamid $CHO.N(C_3H_7)H$. *Bildung.* Aus Isocyanisopropyl und HCl. Bei 220° siedendes Oel (GAUTIER, *A.* 149, 158).

2. Essigsäureamid (Acetamid) $C_2H_3O.NH_2$. *Darstellung.* Man neutralisirt, im Wasserbade, erwärmten Eisessig mit festem Ammoniumcarbonat (SMIT, *Bl.* 24, 539) und destillirt. Das über 160° Uebergehende enthält bereits Acetamid (KÜNDIG, *A.* 105, 277). — Eigenthümlich riechende Krystalle. Schmelzp.: 78°; Siedep.: 222° (cor.). Spec. Gew. = 1,12 (MENDIUS); 1,159 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). In Wasser leicht löslich. Verhalten gegen Chlor: PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135.

Verbindungen: STRECKER, *A.* 103, 321.

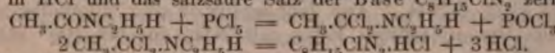
$Zn(C_2H_3O.NH)_2$ entsteht bei der heftigen Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetamid. Amorphes Pulver, giebt mit Wasser Acetamid (FRANKLAND, *J.* 1857, 419).

$Hg(C_2H_3ONH)_2$. *Bildung.* Duch Eintragen von gelbem HgO in eine wässrige Acetamidlösung. Krystallisirt aus Weingeist in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 195° (MARKOWNIKOW, *J.* 1863, 325). — $Ag(C_2H_3O.NH)$. Schuppen.

$2(C_2H_3O.NH_2).HCl$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine äther-alkoholische Lösung von Acetamid. Krystallisirt aus Alkohol in langen speerförmigen Krystallen. Zerfällt beim Erhitzen in Triacetodiamid, Acediamin $C_2H_6N_2$, Essigsäure, Chloracetyl und Salmiak.

$C_2H_3O.NH_2.HCl$ (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1896). — $C_2H_3O.NH_2.HNO_3$. Sehr sauer reagirende Krystalle.

Aethylacetamid $C_2H_3O.N(C_2H_5)H$. — *Bildung.* Aus Essigäther und Aethylamin (WÜRTZ, *A.* 76, 334); aus cyansaurem Aethyl und Essigsäure (WÜRTZ, *A.* 88, 315). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 0,942 bei 4,5° (WÜRTZ, *J.* 1854, 566). — PCl_5 wirkt auf Aethylacetamid heftig ein unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $CH_3.CCl_2NC_2H_5H$, die schon bei 50° in HCl und das salzsaure Salz der Base $C_8H_{15}ClN_2$ zerfällt:



$$CH_3.CONC_2H_5H + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NC_2H_5H + POCl_3$$
$$2\,CH_3.CCl_2.NC_2H_5H = C_8H_{15}ClN_2.HCl + 3\,HCl.$$

Das Platindoppelsalz dieser Base $2(C_8H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$ bildet rothgelbe, monokline Prismen. Die freie Base ist flüssig und unbeständig. Beim Erhitzen mit festem Kali zerfällt sie in KCl, Kaliumacetat und Diäthylacetamidin $C_6H_{14}N_2$ (WALLACH, *A.* 184, 108). $C_8H_{15}ClN_2$ $2\,KHO = KCl + KC_2H_3O_2 + C_6H_{14}N_2$.

Chloräthylacetamid $C_2H_3O.N.C_2H_5.Cl$ *Bildung.* Beim Chloriren von Aethylacetamid in der Kälte (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 106). — Nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unbeständig. — Eine analoge Bromverbindung scheint zu existiren.

Diacetamid $(C_2H_3O)_2NH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127; KEKULÉ, *Lehrb.* 1, 574); $CH_3.CN + C_2H_3O.OH = (C_2H_3O)_2NH$. Beim Zersetzen des Triacetodiamids mit Salzsäure (STRECKER, *A.* 103, 327). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 210—215°. In Wasser sehr leicht löslich. Verbindet sich nicht mit Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und NH_3. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetamid entsteht neben salzsaurem Acetamid ein Körper $C_4H_8ClNO_2$ = salzsaures Diacetamid (?) (PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135).

Aethyldiacetamid $(C_2H_3O)_2NC_2H_5$ (WÜRTZ). *Bildung.* Durch Erhitzen von cyansaurem Aethyl mit Essigsäureanhydrid auf 200° $(C_2H_3O)_2O + C_2H_5NCO = (C_2H_3O)_2N(C_2H_5) + CO_2$. — Flüssig; Siedep.: 185—192°; spec. Gew. = 1,0092 bei 20°.

Triacetamid $(C_2H_3O)_3N$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf 200° (WICHELHAUS, *B.* 3, 847). — Krystallisirt aus Aether in kleinen, weißen Nadeln. Schmelzp.: 78—79°. Reagirt neutral, verbindet sich nicht mit Ag_2O; geht leicht in Essigsäure und NH_3 über.

Triacetodiamid $(C_2H_3O)_3N_2H_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrome (STRECKER, *A.* 103, 327); beim Erhitzen von Propionitril $C_2H_5.CN$ mit überschüssiger Essigsäure auf 200°. $2C_2H_5.CN + 3C_2H_3O.OH + H_2O = (C_2H_3O)_3N_2H_3 + 2C_3H_5O.OH$ (GAUTIER, *Z.* 1869, 127). — Nadeln. Siedep.: 212—217°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Aetzkali in Essigsäure und Ammoniak. Der Körper kann als eine Verbindung von Acetamid mit Diacetamid betrachtet werden. Leitet man in seine ätherische Lösung Salzsäuregas, so wird salzsaures Acetamid gefällt und Diacetamid bleibt in Lösung.

3. Propionsäureamid $C_3H_5O.NH_2$ (SESTINI, *Z.* 1871, 34). Krystallisirt aus $CHCl_3$ in Blättern. Schmelzp.: 75—76°. Spec. Gew. = 1,0335 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). — $2(C_3H_5O.NH_2).HCl$. — $(C_3H_5O.NH)_2Hg$. Quadratische Tafeln.

Diacetopropiondiamid $(C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2H_3 = C_3H_5O.NH_2 + (C_2H_3O)_2NH$ (?) (GAUTIER, *Z.* 1869, 127). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200°. $2C_2H_5.CN + 2C_2H_3O.OH + H_2O = (C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2H_3 + C_3H_5O.OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 220°. Zerfällt mit Kalilauge in Essigsäure, Propionsäure und NH_3.

4. Buttersäureamide $C_4H_7O.NH_2$. 1. Normalbutyramid. Tafeln. Sehr löslich in Wasser. Schmelzp.: 115 (CHANCEL, *A.* 52, 294); Siedep.: 216° (BUCKTON, HOFMANN, *J.* 1856, 516).

2. Isobutyramid. Schmelzp.: 100—102°; Siedep.: 216—220° (LETTS, *B.* 5, 672). — Schmelzp.: 124,5° (MÜNCH, *A.* 180, 340). In Wasser leicht löslich.

5. Valeriansäureamide $C_5H_9O.NH_2$. 1. Isovaleramid. (Fuselöl-)Säure. Schmelzp.: 126—128°; Siedep.: 230—232° (LETTS, *B.* 5, 673).

2. Isobutylameisensäureamid schmilzt bei 135° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102).

3. Trimethylessigsäureamid. Blättchen (BUTLEROW).

6. Capronsäureamid. $C_6H_{11}O.NH_2$. Blättchen. Siedep.: 255° (HENRY, *B.* 2, 490).

7. Oenanthsäureamid $C_7H_{13}O.NH_2$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 95° (MALERBA, *A.* 91, 103). Siedep.: 250—258° (MEHLIS, *A.* 185, 368).

8. Caprylsäureamid $C_8H_{15}O.NH_2$. Blätter. Schmelzp.: 110°. Siedet nicht unzersetzt (FELLETÁR, *J.* 1868, 624).

9. Pelargonsäureamid $C_9H_{17}O.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 92—93° (SCHALFEJEW, *B.* 6, 1252; *Ж.* 6, 119).

Isononylamid $C_9H_{17}O.NH_2$. Aus Isononylnitril und alkoholischem Kali entsteht ein bei 81°, und aus isononylsaurem Ester mit NH_3 ein bei 105° schmelzendes Amid (KULLHEM, *A.* 176, 308).

10. Caprinsäureamid $C_{10}H_{19}O.NH_2$. Unter 100° schmelzende Schuppen (ROWNEY, *A.* 79, 243).

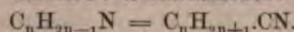
11. Myristinsäureamid $C_{14}H_{27}O.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Trimyristin $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MASINO, *A.* 202, 174). — Schuppen. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

12. Palmitinsäureamid $C_{16}H_{31}O.NH_2$. Schmelzp.: 101,5° (CARLET, *J.* 1859, 367).

13. Stearinsäureamid $C_{18}H_{35}O.NH_2$. Schmelzp.: 107,5° (CARLET, *J.* 1859, 367).

14. Arachinsäureamid $C_{20}H_{39}O.NH_2$. Schmelzp.: 98—99° (SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 262).

XXIV. Säurenitrile



$$C_nH_{2n-1}N = C_nH_{2n+1}.CN.$$

Die Amide verlieren durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, P_2S_5) ein Molekül Wasser und gehen in Nitrile über. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 - H_2O = C_nH_{2n-1}N$. Die Nitrile sind identisch mit den Alkoholcyanüren. Man erhält sie aus KCy und Alkoholjodüren oder durch Destillation von KCy mit ätherschwefelsauren Salzen. Sie entstehen auch bei der Destillation organischer Säuren mit Rhodankalium neben Amiden (LETTS): $2C_2H_3O.OH + KCNS = C_2H_3N + KC_2H_3O_2 + CO_2 + H_2S$. — SCHÜTZENBERGER (*A.* 123, 271) erhielt Nitrile bei der Destillation von Säurechloriden mit Silbercyanat. $C_2H_3O.Cl + AgCNO = AgCl + C_2H_3O_2.CN = AgCl + C_2H_3N + CO_2$.

Nitrile finden sich im thierischen Oele (erhalten durch Destillation von Knochen), und zwar entstehen sie dort durch die Einwirkung von NH_3 auf die Fettsäuren im Knochenfett (Leim liefert bei der trocknen Destillation durchaus keine Nitrile). Die Nitrile folgender Säuren sind aus thierischem Oele isolirt worden: Propionsäure (in sehr geringer Menge), Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure, Normalcapronsäure, Isocapronsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 65).

Einige Nitrile werden neben Holzgeist beim Glühen der abgedampften Melassenschlempe erhalten, nämlich: $CH_3.CN$ (in überwiegender Menge), $C_2H_5.CN$, Normal-$C_3H_7.CN$, Iso-$C_4H_9.CN$ (VINCENT, *Bl.* 31, 156).

Die Nitrile sind indifferente, flüssige, flüchtige Körper. Beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien oder Säuren zerfallen sie, wie die Amide, in NH_3 und Säuren. Besonders leicht erfolgt die Zerlegung mit HCl oder H_2SO_4. Wirken diese Säuren auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol ein, so erhält man sofort zusammengesetzte Aether (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1590). Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure nehmen die Nitrile vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über (MENDIUS, *A.* 121, 129) $CH_3.CN + 4H = CH_3CH_2.NH_2$. Sie verbinden sich mit Metallchloriden, wie $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ (HENKE, *A.* 106, 280). Ihre Verbindungen mit trocknem HJ, HBr und HCl werden schon durch kaltes Wasser in Säure und NH_4J u. s. w. zerlegt. — Beim Erhitzen der Nitrile mit organischen Säuren entstehen substituirte Säureamide. Beim Erhitzen mit Natrium erhält man polymere Verbindungen, die sich wie einsäurige Basen verhalten.

1. Ameisensäurenitril HCN (Blausäure). Die Blausäure ist das einzige Nitril, welches sich wie eine Säure verhält. Ihre übrigen Reaktionen sind aber ganz jenen der anderen Nitrile entsprechend. Sie zerfällt mit Salzsäure leicht in NH_3 und Ameisensäure. Mit Zn und H_2SO_4 geht sie in Methylamin über. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° zerfällt sie in CO und Acetamid (GAUTIER, *A.* 150, 188).

Salze — siehe Cyanverbindungen.

2. Acetonitril (Cyanmethyl $CH_3.CN$. *Vorkommen.* Im rohen Steinkohlentheer-Benzol (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 33, 405). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 5 Mol. Acetamid und 1 Mol. P_2S_5, wäscht das Produkt mit Natronlauge und digerirt mit PbO (HENRY, *A.* 152, 149). — Beim Behandeln von Acetamid mit PCl_5 entsteht ein Gemenge von Acetonitril und PCl_3 (WALLACH, *A.* 184, 21). — Man kocht einige Tage lang am Kühler Acetamid mit etwas Eisessig (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 456). — Acetonitril kann mit Vortheil aus Rohbenzol gewonnen werden. Es ist darin mit Alkohol gemengt, von dem man es durch Behandeln mit viel $CaCl_2$ und schliefsliche Rektification über P_2O_5 befreit (VINCENT, DELACHANAL). — Flüssig. Siedep.: 81,6°; spec. Gew. = 0,8052 bei 0°; = 0,7891 bei 15° (V., D.). Brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° entsteht Diacetamid, und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid: Triacetamid. — Verbindet sich leicht mit trocknem Brom- oder Jodwasserstoff, schwerer mit HCl (GAUTIER, *A.* 142, 291). — Spec. Gew. und Siedep. der Gemische von Acetonitril mit Holzgeist oder Weingeist: VINCENT, DELACHANAL. Das Gemenge aus 80% Holzgeist und 20% Acetonitril hat den niedersten Siedepunkt (63,7°), ebenso jenes aus 56% Weingeist und 44% Acetonitril (Siedep.: 72,6°). — *Verbindungen:* HENKE, *A.* 106, 281. — $C_2H_3N.2HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 47—50°. Sublimirbar (ENGLER, *A.* 149, 306). — $C_2H_3N.2HgCy_2$. Wenig beständige Blättchen (HESSE, *A.* 110, 202). — $2C_2H_3N.TiCl_4$. Sublimirbare Krystalle. — $2C_2H_3N.SnCl_4$. Krystallinisch. — $C_2H_3N.SbCl_5$. Sublimirbare Krystalle. — $C_2H_3N.AuCl_3$. — Acetonitril verbindet sich bei 100° mit Brom zu $C_2H_3N_2.Br_2 = CH_2Br.CN.HBr$. Die Verbindung krystallisirt in Säulen, sublimirt bei 65°. Zersetzt sich an feuchter Luft in HBr, NH_3, Essigsäure und Dibromdiacetamid $N(C_2H_2BrO)_2.H$ (ENGLER, *A.* 133, 137; 142, 69).

Kyanmethin $C_6H_9N_3$ (BAEYER, *B.* 2, 319; 4, 176). *Darstellung.* Cyanmethyl wird mit Natrium im Wasserbade erwärmt. — Monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmilzt bei 180—181° und sublimirt in Nadeln. Wird von schmelzendem Kali nicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° zum Theil in NH_3 und Essigsäure. — $C_6H_9N_3.HCl$. Nadeln. — $C_6H_9N_3.HJ$. Blätter. — $C_6H_9N_3.J_2$. Rothe, vierseitige, in Wasser unlösliche Prismen. — $C_6H_9N_3.HJ.J_2$. Violette Krystalle. — $C_6H_9N_3.HNO_3$. — $C_6H_9N_3.2H_2SO_4$. — $2C_6H_9N_3.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. — Chlor in die wässrige Lösung des Kyanmethins geleitet, bildet

Chlorkyanmethin $C_6H_8ClN_3 + 3H_2O$. Vierseitige Nadeln. In heifsem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem. Schmelzp.: 165°. — Einsäurige, sehr beständige Base. Sublimirt unzersetzt. — $C_6H_8ClN_3.HCl + H_2O$. — $(C_6H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Bromkyanmethin $C_6H_8BrN_3 + 3H_2O$. Vierseitige Nadeln. Schmelzp.: 141—142°.

3. Propionitril (Cyanäthyl) $C_2H_5.CN$. *Bildung.* Aus CyCl und Zinkäthyl (GAL, *Z.* 1868, 252). — *Darstellung.* Man erhitzt Jodäthyl mit reinem KCy und Alkohol auf 180°. Chloräthyl in dem dreifachen Gewicht Alkohol (85%) gelöst wird mit KCy auf 100—105° erhitzt (ROSSI, *A.* 159, 79).

Die Destillation von KCy mit äthylschwefelsaurem Kalium liefert ein mit Alkohol verunreinigtes Propionitril. Wendet man auf 1 Thl. KCy 2 Thle. $KC_2H_5.SO_4$ an, so erhält man eine bei 79° siedende Flüssigkeit $C_3H_5N.3C_2H_5.OH$, welche nicht durch Wasser, Chlorcalciumlösung oder trockne HCl zerlegt wird. Sie verbindet sich direkt mit $CaCl_2$, und diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen wieder in $CaCl_2$ und $C_3H_5N.3C_2H_6O$. Die Dampfdichte (gef. = 1,618 statt 6,718) zeigt, dass die Verbindung des Propionitrils mit Alkohol nicht im Gaszustande existiren kann (GAUTIER, *Z.* 1868, 412).

Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 98,1° (cor.) (ENGLER, *A.* 133, 153); 97,08° (cor.); spec. Gew. = 0,80101 bei 0°; = 0,79375 bei 7,36° (gegen Wasser von 4°). Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 205. Spec. Gew. = 0,7998 bei 4° (GAUTIER). In Wasser ziemlich leicht löslich und daraus durch $CaCl_2$ abscheidbar. Chlor wirkt auf Propionitril ein und erzeugt Dichlorpropionsäurenitril $CH_3.CCl_2.CN$. Brom verbindet sich bei 100° direkt mit Propionitril zu dem krystallinischen, bei 64° schmelzenden Bromid $C_2H_5CN.Br_2 = C_2H_4Br.CN.HBr$. Die Verbindung zieht begierig Wasser an und zerfällt dabei in NH_4Br und Dimonobrompropionamid $N(C_3H_4BrO)_2H$ (ENGLER, *A.* 142, 65). Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° entsteht Diacetopropiondiamid (S. 220). Wendet man überschüssige Essigsäure an, so erhält man Triacetodiamid und Propionsäure (GAUTIER, *A.* 150, 189). — $C_3H_5N.HCl$. Bildet sich bei zweimonatlichem Stehen von mit trocknem Salzsäuregas gesättigtem Cyanäthyl. Klinorhombische (?) Krystalle. Schmelzp.: 121°. Kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden (GAUTIER, *A.* 142, 289). — $C_3H_5N.2HBr$. Schmelzp.: 50—55° (ENGLER, *A.* 149, 307). — $C_3H_5N.BCl_3$. Rhombische Prismen (GAUTIER). — $2C_3H_5N.TiCl_4$ (HENKE, *A.* 106, 280). — $2C_3H_5N.SnCl_4$ (H.). — $C_3H_5N.SbCl_5$ (H.). — $2C_3H_5N.PtCl_4$. — $C_3H_5N.AuCl_3$(H.). — $C_3H_5N.CNCl$, flüssig, Siedep.: 60—68°; wird durch Wasser zersetzt (HENKE).

Cyanäthyldoppelcyanüre. $4(C_2H_5.CN).Fe(CN)_2.2(C_2H_5.Cl).6H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von $4HCy.FeCy_2$ (BUFF, *A.* 91, 253). — Krystalle, die sich an der Luft zersetzen und im Exsiccator über Kalk das Krystallwasser verlieren. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit Aether, so fallen Krystallschuppen des Körpers $4(C_2H_5.Cy).FeCy_2.6H_2O$ nieder. Auch diese Krystalle verlieren über Kalk alles Wasser.

$2(C_2H_5.Cy).PtCy_2.2H_2O$. *Bildung.* Man leitet HCl in eine Lösung von $2HCy.PtCy_2$ in absolutem Alkohol. — Morgenrothe, rhombische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, dabei in Alkohol und Platinblausäure zerfallend (THAN, *A.* 107, 315).

Kyanäthin $C_9H_{15}N_3$ (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 269). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl entstehen KCy, C_2H_6 und Kyanäthin. $2C_2H_5.CN + Na_2 = C_2H_4Na.CN + CNNa + C_2H_6$ und $C_2H_4Na.CN + H_2O = C_2H_5.CN + NaOH$. Gleichzeitig erfolgt eine theilweise Zerlegung des Cyanäthyls in NH_3 und Propionsäure (E. MEYER, *J. pr.* [2] 22, 261). — *Darstellung.* In einem Kolben, der mit aufsteigendem Kühler und einem 150 mm tief in Quecksilber tauchendem Ableitungsrohre versehen ist, bringt man 1 Thl. (25—30 g) Natrium in Stücken und gieſst in Portionen von $^1/_3$ Thln. 8—9 Thle. völlig trocknes Cyanäthyl hinzu. Zuletzt wird im Oelbade erhitzt, so lange noch Natrium auf der Oberfläche zu sehen ist. Dann wird das freie Cyanäthyl abdestillirt und der Rückstand erhitzt, bis Kyanäthin zu sublimiren anfängt. Man gieſst nun die Masse in Wasser und krystallisirt das gefällte Kyanäthin aus Alkohol um. In der wässrigen Lösung bleibt ein Theil des Kyanäthins gelöst und wird daraus durch Abdampfen gewonnen (E. MEYER). — Monokline Krystalle (aus Alkohol); Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 189° (M.). Siedet bei 280° unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 17° in 1365—1380 Thle. Wasser und in 17,6 Thle. Alkohol (von 90%) (M.) Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Verbindet sich mit Säuren. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Wird in saurer Lösung von $KMnO_4$ leicht oxydirt zu Ameisensäure und NH_3. Verbindet sich mit Jodäthyl bei 150°. Liefert beim Erhitzen mit HCl auf 180° eine Base $C_9H_{14}N_2O$.

$C_9H_{15}N_3.HCl + H_2O$. Groſse Prismen (M.). Ist bei 110° wasserfrei. — $(C_9H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Rubinrothe Oktaëder. — $C_9H_{15}N_3.HNO_3$. Groſse Prismen; reagirt neutral. — $2C_9H_{15}N_3.AgNO_3$. Mikrokrystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Kyanäthin in verdünnter Salpetersäure mit $AgNO_3$ und NH_3 (MEYER).

Aethylkyanäthin. Das Jodür $C_9H_{15}N_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Kyanäthin mit Jodäthyl auf 150° (MEYER). — Das entsprechende Chlorid bildet äuſserst zerflieſsliche Nadeln. — $(C_9H_{15}N_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, kurze Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{15}N_3.C_2H_5J$. Allmählich fest werdender Syrup.

Base $C_9H_{14}N_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Kyanäthin mit überschüssiger Salzsäure (von 30%) auf 180—190° (MEYER). Man fällt die salzsaure Lösung mit NH_3 und krystallisirt die freie Base aus Wasser um. — Glänzende Nadeln (aus Wasser), lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Sublimirt fast unzersetzt in Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 25° in 133 Thle. Wasser und bei 18° in 12,4 Thle. Alkohol (von 90%). Wenig löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Reagirt neutral; die Salze reagiren sauer. Sehr leicht löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Verbindet sich mit Jodäthyl und Chloracetyl, wird aber von Essigsäureanhydrid bei 180° nicht angegriffen. Wird in alkalischer Lösung von $KMnO_4$ zu NH_3 und Propionsäure oxydirt. Giebt mit PCl_5 eine Base $C_9H_{13}ClN_2$.

$C_9H_{14}N_2O.HCl$. Krystallpulver. — $(C_9H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_9H_{14}N_2O.HNO_3$. Monokline Prismen. — Bioxalat $C_9H_{14}N_2O.C_2H_2O_4$. Schiefrhombische Säulen. — $Ag.C_9H_{13}N_2O$. Mikrokrystallinischer Niederschlag; kaum löslich in Wasser, löslich in NH_3 und in HNO_3.

Aethylderivate. Das Jodür $C_9H_{14}N_2O.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen der Base $C_9H_{14}N_2O$ mit Jodäthyl auf 165° (MEYER). Es ist syrupförmig. — $(C_9H_{14}N_2O.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Orangegelbe (rhombische?) Tafeln.

Verbindung mit Chloracetyl $C_9H_{14}N_2O.C_2H_3O.Cl$. *Bildung.* Die Base $C_9H_{14}N_2O$ verbindet sich rasch mit Chloracetyl (MEYER). — Krystallpulver; wird von Wasser in seine Componenten zerlegt.

Kyanconiin $C_9H_{14}N_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Chlorkyanconiin mit Zink und Salzsäure (MEYER). Man erhält hierbei ein Chlorzinkdoppelsalz, das man durch Natron zerlegt. Die freie Base wird mit Wasserdampf abgetrieben. — Flüssig. Siedep.: 204—205°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht narkotisch, unangenehm. Ziemlich löslich in Wasser, mit alkalischer Reaktion. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wirkt giftig, ganz wie Coniin und sogar noch stärker als dieses. — $(C_9H_{14}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Rhombische (?) Blättchen.

Chlorkyanconiin $C_9H_{13}ClN$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Base $C_9H_{14}N_2O$ mit PCl_5 (MEYER). $C_9H_{14}N_2O + PCl_5 = C_9H_{13}ClN + HCl + POCl_3$. — Man destillirt das Phosphoroxydchlorid ab, erhitzt den Rückstand auf 140—160°, giebt dann Wasser und überschüssige Soda hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Hellgelbes, unangenehm riechendes, nicht unzersetzt siedendes Oel. Sehr schwache Base; die Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen, mit alkoholischem Kali entsteht aber leicht Aethoxylkyanconiin. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 220° zum Theil wieder in Kyanäthin übergeführt.

Äethoxylkyanconiin $C_{11}H_{18}N_2O = C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Chlorkyanconiin mit alkoholischem Kali (MEYER). — Flüssig. Siedep.: 229—231°. Riecht nach Kräutern. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210° in Chloräthyl und die Base $C_9H_{14}N_2O$, Die Salze sind meist amorph. — $(C_{11}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Oktaëder.

Base $C_9H_{16}N_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Kyanconiin, beim Behandeln von Chlorcyanconiin mit Zink und Salzsäure (MEYER). — Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

4. Butyronitril C_4H_7N. 1. Cyanpropyl. Siedep.: 118,5°; spec. Gew. = 0,795 bei 12,5° (DUMAS, *A.* 64, 334).

2. Cyanisopropyl. Siedep.: 107—108° (LETTS, *B.* 5, 669).

5. Valeriansäurenitrile C_5H_9N. 1. Cyanbutyl (normales). Siedep.: 140,4° (cor. bei 739,3 mm); spec. Gew. = 0,8164 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 171).

2. Cyanisobutyl. *Bildung.* Bei der Oxydation von Leim (SCHLIEPER, *A.* 59, 15) oder Caseïn (GUCKELBERGER, *A.* 64, 76) mit Chromsäure; beim Einwirken von Chlor auf Leucin (SCHWANERT, *A.* 102, 228). — *Darstellung.* 300 g $C_4H_9.J$, 98 g KCy, 98 g Weingeist und 25 g H_2O werden 3 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 266). — Siedep.: 126—128° bei 714 mm; spec. Gew. = 08227 bei 0°; = 0,8069 bei 20° (E., H.).

3. Trimethylcarbinolcyanür. *Darstellung.* 110 Thle. $HgCy_2.2KCy$, 100 Thle. tertiäres $C_4H_9.J$ und 75 Thle. trocknes Talkpulver bleiben 2—3 Tage lang bei höchstens 5° stehen. Dann setzt man Wasser zu und destillirt aus dem Paraffinbad (BUTLEROW, *A.* 170, 154). — Krystallinische Masse, schmilzt bei 15—16°, siedet bei 105—106°.

6. Nitrile $C_6H_{11}N$. 1. Isoamylcyanür $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CN$ (WÜRTZ, *A.* 106, 296). Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8061 bei 20° (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 302). — $2C_6H_{11}N.TiCl_4$. — $2C_6H_{11}N.SnCl_4$. — $C_6H_{11}N.SbCl_5$ (HENKE, *A.* 106, 284).

2. Dimethyläthylcarbinolcyanür $(CH_3)_2.C(C_2H_5).CN$ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 56). Siedep.: 128—130°.

7. Oenanthsäurenitril. Normalhexylcyanür $C_7H_{13}N = C_6H_{13}.CN$. Siedep.: 175 bis 178° (i. D.); spec. Gew. = 0,895 bei 22° (MEHLIS, *A.* 185, 368).

8. Caprylsäurenitril $C_8H_{15}N = C_7H_{15}.CN$. Siedep.: 194—195°; spec. Gew. = 0,8201 bei 13,3° (FELLETÁR, *J.* 1868, 634).

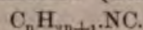
9. Pelargonsäurenitril $C_9H_{17}N = C_8H_{17}.CN$. *Bildung.* Aus (Normal-)Octyljodid und KCN bei 180° (EICHLER, *B.* 12, 1888). — Siedep.: 214—216°; spec. Gew. = 0,786 bei 16°.

Isopelargonsäurenitril $CH_3.CH(C_6H_{13}).CN$. *Bildung.* Aus dem Jodür des Methylhexylcarbinols und KCN. Siedep.: 206°. Spec. Gew. = 0,8187 bei 14° (FELLETÁR, *Z.* 1868, 665).

10. Cyancetyl $C_{17}H_{33}N = C_{16}H_{33}.CN$. Schmilzt bei 53° (KÖHLER, *J.* 1856, 579). Krystallinisch (BECKER, *A.* 102, 213); flüssig (HEINTZ, *J.* 1857, 445).

11. Cyanmyricyl $C_{31}H_{61}N = C_{30}H_{61}.CN$. Amorph; Schmelzp.: 75° (PIEVERLING, *A.* 183, 357).

XXV. Isonitrile (Carbylamine)



$C_nH_{2n+1}.NC.$

Lässt man Alkoholjodüre auf zwei Moleküle Cyansilber einwirken, so entstehen Alkoholcyanüre, in denen das Cyan vermittelst des Stickstoffes mit dem Alkoholradikal zusammenhängt. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine nicht flüchtige Doppelverbindung des Isonitrils mit AgCy, aus welcher durch Destillation mit Cyankaliumlösung das Isonitril isolirt werden kann (GAUTIER, *A.* 146, 119; 149, 29; 155, 151, 239). Sie entstehen ferner bei der heftigen Reaktion von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Chloroform und Alkoholbasen (HOFMANN, *A.* 144, 114; 146, 107). $C_2H_5.NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = C_2H_5.NC + 3KCl + 2H_2O$. Isonitrile entstehen auch beim Destilliren der Verbindungen von Senfölen mit Triäthylphosphin (HOFMANN, *B.* 3, 766), $C_2H_5(NCS).P(C_2H_5)_3 = C_2H_5.NC + P(C_2H_5)_3S$, und in kleiner Menge bei der Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit KCy.

Die Isonitrile unterscheiden sich von ihren Isomeren durch einen widerlichen Geruch. Sie sieden niedriger als diese, werden von wässrigen Alkalien nicht angegriffen, zerfallen aber mit Mineralsäuren sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen und ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°. $C_nH_{2n+1}.NC + 2H_2O = C_nH_{2n+1}.NH_2 + CH_2O_2$. — Mit trocknem Chlorwasserstoff gehen sie Verbindungen ein, welche durch Wasser sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen zerlegt werden. Organische Säuren wirken lebhaft ein und erzeugen substituirte Ameisensäureamide. Die Isonitrile verbinden sich mit C_2H_5J (Unterschied von Nitrilen). Quecksilberoxyd oxydirt sie zu Isocyansäureäther $C_nH_{2n+1}.NCO$, doch entstehen gleichzeitig substituirte Ameisensäureamide (GAUTIER, *A.* 149, 311).

1. Isocyanmethyl (Methylcarbylamin) $CH_3.NC$. Siedep.: 59,6° (GAUTIER, *A.* 152, 222). Specifisch leichter als Wasser; löst sich in 10 Thle. Wasser bei 15°. — Essigsäure wirkt nach der Gleichung ein: $CH_3.NC + 2C_2H_3O.OH = NCHO.(CH_3).H + (C_2H_3O)_2O$. — Quecksilberoxyd führt bei 45—50° das Isocyanmethyl in isocyansaures Methyl über. Erwärmt man das Gemisch auf 160°, so erhält man eine Verbindung von isocyanursaurem Methyl und Formamid. $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.NCO)_3.N(CHO).H_2 + CO$. Lässt man HgO auf eine ätherische Lösung von Isocyanmethyl einwirken, so entsteht eine analoge Verbindung: $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.NCO)_2.N(CHO)_2H$. — $2CH_3.NC.3HCl$. *Darstellung.* Man leitet HCl in eine ätherische Lösung von $CH_3.NC$. — Krystallinisch; giebt mit Kalilauge: Ameisensäure, $CH_3.NH_2$ und $CH_3.NC$. — $CH_3.NC.AgCy$. Schmelzp.: 80—90° (MEYER, *J.* 1856, 523).

2. Isocyanäthyl (Isopropionitril, Aethylcarbylamin) $C_2H_5.NC$. Siedep.: 78,1° (*A.* 152, 222). Bei längerem Erhitzen auf 190° entsteht eine kleine Menge einer flüssigen, polymeren Verbindung, die bei 200° explodirt (GAUTIER, *Bl.* 11, 221). — Essigsäure setzt sich mit Isocyanäthyl um in Aethylformamid und Essigsäureanhydrid. Quecksilberoxyd wirkt auf in Aether gelöstes Isocyanäthyl und erzeugt eine Verbindung $C_9H_{22}N_4O_2$ [$= 2N(CHO.C_2H_5H).C_2H_5.NC, NH_3$], die krystallisirt und bei 112° schmilzt. Daneben entsteht Formamid. — $2C_2H_5.NC, 3HCl$. Giebt beim Behandeln mit Kalilauge wesentlich Aethylformamid, neben Ameisensäure, Aethylamin und Isocyanäthyl.

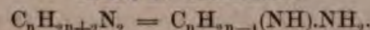
Bromid $C_2H_5NCBr_2$. *Bildung.* Man trägt Brom in eine Lösung von Isocyanäthyl in CS_2 ein (TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 185). — Schweres, nicht flüchtiges Oel. Zersetzt sich an feuchter Luft.

3. Isocyanisopropyl (Isopropylcarbylamin) $C_3H_7.NC$ (GAUTIER, *A.* 149, 155). Siedep.: 87°. Wässrige Salzsäure wirkt nicht so rasch zersetzend ein, wie auf Isocyanäthyl. Es entsteht dabei Isopropylformamid.

4. Isocyanisobutyl (Isobutylcarbylamin) $C_4H_9.NC$ (GAUTIER, *A.* 152, 221). Siedep.: 114—117°; spec. Gew. = 0,7873 bei 4°.

5. Isocyanisoamyl (Isoamylcarbylamin) $C_5H_{11}.NC$ (HOFMANN, *A.* 146, 109). Siedep.: 137°.

XXVI. Amidine



$C_nH_{2n+2}N_2 = C_nH_{2n-1}(NH).NH_2$.

Die Amidine sind Säureamide, in welchen der Sauerstoff durch die zweiwerthige Gruppe NR vertreten ist (WALLACH, *A.* 184, 121). Sie entstehen durch successives Behandeln der Amide mit PCl_5 und NH_3. I. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 + PCl_5 = C_nH_{2n-1}Cl_2.NH_2 + POCl_3$. — II. $C_nH_{2n-1}Cl_2.NH_2 + NH_3 = C_nH_{n-1}(NH).NH_2 + 2HCl$. Ferner aus den Amiden durch Entziehung eines Moleküls Säure (durch Erhitzen der Amide im Salzsäurestrome) $2CH_3.CONH_2 = CH_3.CO(NH)NH_2 + C_2H_3O.OH$.

Die Amidine sind einsäurige, im freien Zustande sehr unbeständige Basen. Sie zerfallen leicht in Ammoniak und Säuren: $C_nH_{2n-1}(NH)NH_2 + 2H_2O = C_nH_{2n}O_2 + 2NH_3$.

1. Methenylamidin (Formamidin) $CH_4N_2 = CH(NH)NH_2$ (GAUTIER, *Z.* 1867, 659). Absoluter Alkohol wirkt sehr heftig auf salzsaure Blausäure ein. $2CNH.HCl + 2C_2H_5.OH = CH_4N_2.HCl + C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5$. Das salzsaure Formamidin krystallisirt aus Alkohol in Körnern. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Schmelzp.: 81°. Zerfällt bei 100° in HCN und NH_4Cl und beim Versetzen mit Kali sofort in Ameisensäure und NH_3. — Die Salze des Formamidins krystallisiren schwer und sind sehr zerfließlich. — $2(CH_4N_2.HCl).PtCl_4$. In Wasser leicht lösliche, orangerothe Quadratoktaëder.

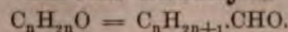
Diacetylmethenylamidin $C_5H_8N_2O_2 = N(C_2H_3O).CH.NH(C_2H_3O)$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Orthoameisenester $CH(OC_2H_5)_3$ mit Acetamid auf 180° (WICHELHAUS, *B.* 3, 2). I. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_3O.NH_2 = CH_2(C_2H_3O)_2N_2 + 3C_2H_5.OH$; — II. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_3O.NH_2 = CH_4N_2 + C_2H_6O + C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Würfelförmige Krystalle. Geht beim Erhitzen mit Wasser in essigsaures Methenyldiamin über. — In der Mutterlauge von der Darstellung des Diacetylmethenylamidin findet sich ein isomeres, zweisäuriges Methenyldiamin. (?) — $CH_4N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle.

2. Aethenylamidin (Acediamin) $C_2H_6N_2 = CH_3C(NH)NH_2$ (STRECKER, *A.* 103, 328). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrome entweichen Triacetdiamid, Essigsäure und Chloracetyl, im Rückstande bleibt salzsaures Acediamin. $2CH_3.CO.NH_2 + HCl = CH_3.C(NH)NH_2 + HCl + C_2H_3O.OH$. — Dieses Salz krystallisirt aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in Säulen. Es reagirt neutral. — $2(C_2H_6N_2.HCl).PtCl_4$, in Wasser leicht lösliche, gelbrothe Krystalle. Das freie Acetamidin reagirt stark alkalisch, zerfällt aber schon beim gelinden Erwärmen in NH_3 und Essigsäure.

Aethenyldiäthylamidin $C_6H_{14}N_2 = CH_3.C.(NC_2H_5).NC_2H_5.H$ (WALLACH, *A.* 184, 108). *Bildung.* Die bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aethylacetamid entstehende Base $C_8H_{15}Cl.N_2$ wird mit festem Aetzkali destillirt (S. 219). — Bei 165—168° siedendes Oel, mit Wasser mischbar; riecht und reagirt stark alkalisch. Zerfällt leicht beim Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Aethylamin.

3. Propionamidin $C_3H_8N_2 = C_2H_5.C(NH).NH_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung gleicher Moleküle Cyanäthyl und Isobutylalkohol, Versetzen der Lösung mit alkoholischem Ammoniak und Verdunsten im Vacuum scheidet sich das salzsaure Salz $C_3H_8N_2.HCl$ aus. Es bildet sehr zerfließliche, lange Prismen, die bei 133° schmelzen. Concentrirte Kalilauge scheidet daraus ein Oel ab, wahrscheinlich freies Propionamidin (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1484).

XXVII. Aldehyde



$C_nH_{2n}O = C_nH_{2n+1}.CHO$.

Alle primären Alkohole verlieren bei der Oxydation zunächst zwei Atome Wasserstoff und gehen in Aldehyde (*al*cohol *dehyd*rogenatum) über. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels erzeugt Säuren. Die Aldehyde sind Uebergangsprodukte zwischen Alkoholen

und Säuren. Sie entstehen durch Oxydation der Alkohole und werden durch Natriumamalgam (bei Gegenwart von Wasser) wieder zu Alkoholen reducirt (WÜRTZ, *A.* 123, 140). Sie oxydiren sich sehr leicht, schon an der Luft, zu Säuren und reduciren daher die Lösungen der edlen Metalle. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Aldehyde zu ammoniakalischer Silberlösung: beim Erwärmen wird das Silber unter Spiegelbildung reducirt. Die Säuren lassen sich zu Aldehyden reduciren, indem man ihre Kalksalze mit Calciumformiat (LIMPRICHT, *A.* 97, 368; PIRIA, *A.* 100, 104) oder mit einem Gemenge von Calciumoxalat und Kalkhydrat (BOGUSCH, *Ж.* 7, 47; *B.* 8, 164) glüht. $Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(CHO_2)_2 = 2C_2H_3O.H + 2CaCO_3$. — $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2CaC_2O_4 + Ca(HO)_2 = 2C_2H_3O.H + 4CaCO_3$. Hierbei wird gleichzeitig der correspondirende Alkohol gebildet $(CH_3.CO_2)_2Ca + 3(HCO_2)_2Ca = 2C_2H_5(OH) + 4CaCO_3 + 2CO$ (PAGLIANI, *B.* 10, 2055). Aldehyde entstehen auch bei der Einwirkung von trockner Oxalsäure und Natriumamalgam auf Säurechloride (BAEYER, *B.* 2, 98).

Die Aldehyde zeichnen sich durch eine ungemeine Beweglichkeit des Moleküls aus. Keine Reihe organischer Körper ist mehr geeignet, in die verschiedenartigsten Reaktionen einzugehen. Die Mehrzahl dieser Reaktionen erklärt sich aus dem Bestreben des Sauerstoffes in der Aldehydgruppe R.CHO aus der doppelten Bindung in die einfache überzugehen. Die Aldehyde wandeln sich sehr leicht in polymere Modifikationen um. Sie verbinden sich mit Alkalibisulfiten zu Additionsprodukten (BERTAGNINI, *A.* 85, 179 und 268), die beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalicarbonaten wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werden. Die Aldehyde verbinden sich mit Ammoniak, Alkoholbasen und Säuren. Das Ammoniak lagert sich, bei niederer Temperatur, direkt an die Aldehyde an und entweicht aus diesen Verbindungen nur beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien. Wirkt Ammoniak bei höherer Temperatur auf Aldehyde ein, so tritt Wasser aus, und es entstehen Basen. Die Ammoniakverbindungen der Aldehyde verbinden sich mit H_2S, CS_2, CNH.

Die primären und secundären Alkoholbasen wirken, selbst in der Kälte, unter Wasserabscheidung auf Aldehyde ein. Aus der Menge des gebildeten Wassers lässt sich ein Schluss auf die Constitution der Basen ziehen (S. 164). Man erhält bei dieser Reaktion indifferente Körper, welche beim Erwärmen mit Mineralsäure wieder in Aldehyd und Alkoholbasen zerfallen.

Die Säureamide verbinden sich ebenfalls unter Wasseraustritt mit Aldehyden zu indifferenten Körpern, welche durch Säuren oder Alkalien wieder gespalten werden können. Bei der Einwirkung von PCl_5 wird der Sauerstoff in den Aldehyden durch Chlor, beim Behandeln mit H_2S durch Schwefel vertreten. Chlor und Brom wirken substituirend auf Aldehyde ein. Man kann die Aldehyde betrachten als Anhydride zweiatomiger Alkohole $C_nH_{2n+1}.CH(OH)_2$, die im freien Zustande nicht existiren, da in ihnen zwei Hydroxyle am selben Kohlenstoffatome hängen. Diese Alkohole wären isomer mit den Glykolen, und ihre Anhydride, d. h. die Aldehyde sind isomer mit den Alkoholoxyden, z. B. Aethylenoxyd $\begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, Aldehyd $CH_3.CHO$. Und wirklich verbinden sich die Aldehyde mit zwei Molekülen eines Alkohols oder einer Säure zu Verbindungen, die natürlich isomer sind mit den analogen Derivaten der Glykole, sich aber von diesen Derivaten durch einen niedern Siedepunkt unterscheiden und beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien wieder Aldehyd abscheiden. (Beim Anfangsgliede — Ameisensäurealdehyd — fallen beide isomere Reihen von Derivaten zusammen.) Die Aldehyde verbinden sich mit Cyansäure; sie verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Darstellung der Aldehyde erfolgt am besten durch Oxydation primärer Alkohole mit einer wässrigen Lösung von Chromsäureanhydrid (PFEIFFER, *B.* 5, 699). Das Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wirkt zu heftig ein und bildet Säuren sowie Säureester.

1. Ameisensäurealdehyd (Formaldehyd) $CH_2O = H.COH$. Nur in wässriger Lösung bekannt. *Bildung.* Ein mit Holzgeist beladener Luftstrom wird über eine glühende Platinspirale geleitet (HOFMANN, *A.* 145, 357; *B.* 2, 152). Ameisensaurer Kalk giebt beim Glühen Holzgeist (LIEBEN, ROSSI, *A.* 167, 293; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 526) und Formaldehyd (MULDER, *Z.* 1868, 265; *A.* 159, 366). Beim Erhitzen von überschüssigem Aethylen mit Sauerstoff auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). — *Darstellung.* Eine Mischung von Holzgeistdampf und Luft wird durch eine nicht zu enge Platinröhre, die ein Bündel dünner Platindrähte enthält, geleitet. Die Röhre wird gelinde erwärmt. Aus dem Destillat entfernt man durch Destillation den Holzgeist und dann durch Ausfrieren das Wasser (HOFMANN, *B.* 11, 1686).

Die wässrige Lösung des Formaldehydes reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet beim Einleiten von H_2S Krystalle des Körpers $(CH_2S)_3$ ab. Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxyme-

thylen $(CH_2O)_3$ über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Trioxymethylen entsteht auch bei der Einwirkung von oxalsaurem Silber oder Silberoxyd auf Jodmethylen CH_2J_2; beim Erhitzen von essigsaurem Methylen mit Wasser auf 100° (BUTLEROW, *A.* 111, 242); bei der Elektrolyse von mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Glykol, Glycerin, Mannit und Glukose (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). Am zweckmäfsigsten gewinnt man es durch Erhitzen von wasserfreiem Calciumglykolat $Ca(C_2H_3O_3)_2$ mit 6—8 Thln. Schwefelsäure auf 170—180° (HEINTZ, *A.* 138, 43). $3C_2H_4O_3 = (CH_2O)_3 + 3H_2O + 3CO$. Auch beim Erhitzen der freien Glykolsäure auf 200—240° bildet sich wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444).

Trioxymethylen ist eine undeutlich krystallinische Masse, die bei 152° schmilzt, aber schon unter 100° sublimirt. Es hat in der Kälte fast gar keinen, in der Wärme einen scharfen, reizenden Geruch. Mit Wasser auf 100° erhitzt, löst es sich vollständig. Die Dampfdichte des Trioxymethylen (= 1,06 HOFMANN) zeigt, dass dieser Körper beim Vergasen in die einfache Form CH_2O übergeht. PJ_2 wirkt auf Trioxymethylen unter Bildung von CH_2J_2. Beim Kochen mit Kalkwasser entstehen Ameisensäure und eine amorphe, zuckerartige Substanz, Methylenitan (BUTLEROW, *A.* 120, 295). Silberoxyd oxydirt es unter Spiegelbildung zu Ameisensäure (HEINTZ, *A.* 138, 322). Trioxymethylen absorbirt trocknen Chlorwasserstoff und bildet eine unbeständige ölige Verbindung, aus welcher Wasser Trioxymethylen abscheidet (BUTLEROW). Leitet man trocknes Ammoniakgas über erwärmtes Trioxymethylen, so entsteht die einsäurige Base Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4$, welche aus Alkohol in Rhomboëdern krystallisirt, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig und in Aether fast unlöslich ist. Sie sublimirt schon bei 100°; reagirt alkalisch. Beim Kochen des in Alkohol wenig löslichen salzsauren Salzes mit Wasser tritt der Geruch nach Trioxymethylen auf (BUTLEROW, *A.* 115, 322). $2C_3H_6O_3 + 4NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$.

Essigsaurer Ameisensäurealdehyd (essigsaures Methylen) $C_5H_8O_4 = CH_2.(C_2H_3O_2)_2$. — *Bildung.* Aus CH_2J_2 und Silberacetat (BUTLEROW, *A.* 107, 111). — Flüssig. Siedep.: 170°. Zerfällt mit Wasser bei 100° in Essigsäure und Trioxymethylen (BUTLEROW, *A.* 111, 245).

Formaldehyd-essigsaures Methyl $C_4H_8O_3 = CH_2.\langle^{OCH_3}_{OC_2H_3O}$. *Bildung.* Aus gechlortem Methyläther $CH_3.OCH_2Cl$ und $K.C_2H_3O_2$ (FRIEDEL, *B.* 10, 492). — Siedep.: 117—118°. Zerfällt mit Alkalien oder Wasser in Holzgeist, Essigsäure und Trioxymethylen.

Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Trioxymethylen geleitet, giebt einen Niederschlag von Trimethylensulfid (Trithioformaldehyd) $(CH_2S)_3$. Derselbe Körper entsteht beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff (GIRARD, *A.* 100, 306; *Z.* 1870, 314), Rhodankalium oder Allylsenföl (HOFMANN, *B.* 1, 176) mit Zink und Salzsäure und aus CH_2J_2 und K_2S (HUSEMANN, *A.* 126, 294). Trimethylensulfid krystallisirt aus Benzol (CS_2 oder $CHCl_3$) in quadratischen Prismen von durchdringendem Geruch. Schmelzp.: 216°; Dampfdichte = 5,08 (gef.), entsprechend der Formel $C_3H_6S_3$. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Salzen Verbindungen aus. — $C_3H_6S_3.HgCl_2$. In Wasser unlösliche Nadeln. — $C_3H_6S_3.AgNO_3.H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in rhomboïdalen Blättern. — $C_3H_6S_3.2AgNO_3$. Nadeln. — $2C_3H_6S_3.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $3C_3H_6S_3.2PtCl_4$ (GIRARD, *Z.* 1870, 314; HOFMANN, *B.* 2, 152; 3, 584). — Beim Erhitzen von $C_3H_6S_3$ mit Silbersulfat auf 170° entsteht Trioxymethylen (GIRARD, *J.* 1870, 591).

Polymeres Trioxymethylen $(C_3H_6O_3)_x$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse von mit verdünnter Schwefelsäure (10 Thle. H_2O, 1 Thl. H_2SO_4) angesäuertem Glycerin (3 Vol. Glycerin, 2 Vol. verd. H_2SO_4) neben Trioxymethylen u. s. w. (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 311). — Gelbbrauner Syrup. Schwärzt sich bei 80—100° und verbreitet Caramelgeruch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nicht gährungsfähig. Reducirt Sibernitrat und FEHLING'sche Lösung. Wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Identisch mit Methylenitan (S. oben). (?)

$4C_6H_{12}O_6.3BaO$. — *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von $C_6H_{12}O_6$ mit Baryt.

$(C_3H_6S_2O)_2.H_2O$. — *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von rohem Trioxymethylen (erhalten durch Elektrolyse von mit verd. H_2SO_4 angesäuertem Glycerin) (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 307). — Amorph, hart, wachsartig. Schmelzp.: 80—82; Siedep.: 180—185°. Löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether.

2. Acetaldehyd (Essigsäurealdehyd) $C_2H_4O = CH_3.CHO$. *Vorkommen.* Im Runkelrübenbranntwein (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 253); im „Vorlauf" des rektificirten

(über Kohle filtrirten) Spiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 2, 403; 4, 787; KEKULÉ, *B.* 4, 718). — *Bildung.* Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Glykol (WÜRTZ, *A.* 108, 86), und von Weingeist auf stark erhitztes Chlorzink (GREENE, *Bl.* 29, 457); aus Aethylenbromid und Wasser bei 150—160° (CARIUS, *A.* 131, 172); aus Bromäthylen C_2H_3Br und Quecksilberacetat (SAYTZEW, *Z.* 1867, 675; LINNEMANN, *A.* 143, 347), wobei neben freiem Aldehyd eine Verbindung $C_2H_4O.Hg_2Br_2$ entsteht. Beim Erhitzen eines Gemenges von Aethylen und CO_2 auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Bei der Destillation von Kupferlaktat (ENGELHARDT, *A.* 70, 243) und bei der Elektrolyse von milchsaurem Kali (KOLBE, *A.* 113, 244). Bei der Oxydation von Albuminaten; bei der trocknen Destillation des Zuckers. Bei der Absorption von Acetylen durch Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,35) und Destillation des Produktes mit Wasser (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637). $CH \vdots CH + H_2O = CH_3.CHO$. — *Darstellung.* Durch Destillation des rektificirten Spiritus, daher käuflich. — Man destillirt ein Gemenge von 4 Thln. Weingeist (80 %), 6 Thln. Braunstein, 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (LIEBIG, *A.* 14, 133), oder 100 Thln. Alkohol, 150 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 200 Thln. Schwefelsäure, welche vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurden (STÄDELER, *J.* 1859, 329). Vom gut gekühlten Destillat wird ein Theil abdestillirt, dieser mit $CaCl_2$ vermischt und dann am Rückflusskühler bis zum Kochen erhitzt. Die Dämpfe leitet man in trocknen Aether, der nachher mit Ammoniakgas gesättigt wird. Zwei Thle. des hierbei entstehenden Niederschlages (Aldehydammoniak) werden in 3 Thln. H_2O gelöst und mit einem Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. H_2O destillirt. Die Aldehyddämpfe leitet man durch ein auf 22° erhitztes Chlorcalciumrohr. — Aetherartig, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 20,8°; spec. Gew. = 0,80092 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 214). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim Kochen von Aldehyd mit Aetzkali entsteht gelbbraunes Aldehydharz (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 153).

Reaktion auf Aldehyd. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit Siberlösung und wenig Ammoniak und erwärmt. Es tritt Spiegelbildung ein.

Polymere Modifikationen. Spuren fremder Beimengungen ($COCl_2$, $ZnCl_2$, HCl ...) bewirken eine Polymerisation des Aldehydes. Bei niederer Temperatur entsteht meist Metaldehyd, bei mittlerer und höherer Paraldehyd (KEKULÉ, ZINCKE, *A.* 162, 125). Beide Formen werden durch Aetzkali nicht gebräunt und geben mit PCl_5 dasselbe Aethylidenchlorid, wie normaler Aldehyd (GEUTHER, *Z.* 1865, 32; KEKULÉ, ZINCKE). Auch gegen Salzsäure verhalten sie sich wie dieser. Durch Erhitzen für sich geht der Aldehyd nicht in polymere Modifikationen über (GEUTHER, CARTMELL).

Paraldehyd (Elaldehyd) $(C_2H_4O)_3$. Versetzt man Aldehyd mit wenig HCl, $COCl_2$, SO_2, $ZnCl_2$, so tritt Erhitzung des Aldehyds und eine fast völlige Umwandlung in Paraldehyd ein. Dasselbe erfolgt unter explosionsartigem Aufkochen auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure. Das Rohprodukt wird unter 0° abgekühlt, abfiltrirt, gepresst und destillirt. — Paraldehyd entsteht, wenn mit SO_2 (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 16) oder mit Cyan (LIEBEN, *A. Spl.* 1, 114) gesättigter Aldehyd einige Tage in der Kälte stehen bleibt; ferner beim Erhitzen von Aldehyd mit Jodäthyl auf 100° (LIEBEN). — Paraldehyd ist flüssig und siedet bei 124° (i. D.); spec. Gew. = 0,998 bei 15° (KEKULÉ, ZINCKE). Siedep.: 123,2—123,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,9943 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 26). Die Dampfdichte (gef. = 4,583) entspricht der Formel $C_6H_{12}O_3$. 100 Vol. Wasser lösen 12 Vol. Paraldehyd bei 13°; bei 30° trübt sich die Lösung, und bei 100° scheidet sich etwa die Hälfte des gelösten Paraldehyds ab (K., Z.). Bei der Destillation geht Paraldehyd zum Theil in gewöhnlichen Aldehyd über; destillirt man mit wenig Schwefelsäure, so ist diese Umwandlung eine totale (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 152). Beim Erhitzen von Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht dieselbe Verbindung wie aus gewöhnlichem Aldehyd. Wässriges Ammoniak wirkt bei 100° nicht auf Paraldehyd ein (GEUTHER).

KEKULÉ und ZINCKE (*B.* 3, 468) ertheilen dem Paraldehyd die Constitution: $O\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)O\\CH(CH_3)O\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. Daraus berechnet BRÜHL (*A.* 203, 44) die theoretische Molekularrefraktion $M_A = 52,77$, welche mit der gefundenen = 52,48 sehr nahe übereinstimmt.

Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$. *Darstellung.* Man leitet durch Aldehyd einige Blasen HCl oder SO_2 und kühlt sofort durch ein Kältegemisch, filtrirt nach 1—2 Stunden den gefällten Metaldehyd ab und destillirt das Filtrat mit etwas Schwefelsäure. Hierdurch wird der Paraldehyd wieder in Aldehyd übergeführt, und beim Stehen im Kältegemisch entsteht eine neue Menge Metaldehyd u. s. f. (K., Z.). Metaldehyd entsteht auch beim Stehen von reinem Aldehyd mit Stücken Chlorcalcium.

Nadeln oder quadratische Prismen, die bei 112—115° ohne zu schmelzen sublimiren. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther u. s. w. Beim Erhitzen in

zugeschmolzenen Röhren auf 120° geht Metaldehyd völlig in Aldehyd über. Ebenso beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure.

Polyaldehyd $(C_2H_4O)x$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aldol $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$ (Würtz, *J.* 1878, 612). — Siedep.: 280—285°; 170° bei 20 mm. In Wasser löslich.

Durch Erhitzen von Aldehyd mit wässrigen Lösungen von Kaliumformiat, Natriumacetat oder Seignettesalz auf 100° (Lieben) und bei der Einwirkung von Chlorzink (Bauer, *A.* 117, 141) entsteht Crotonaldehyd C_4H_6O (Kekulé, *A.* 162, 92). Erhitzt man Aldehyd mit Zinkspänen auf 100°, so bildet sich Crotonaldehyd, Aldol $C_4H_8O_2$ und eine bei 220° destillirende Flüssigkeit $C_8H_{10}O_2$, die sich mit Alkalidisulfiten verbindet (Riban, *J.* 1872, 433). Aldehyd auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich unter Bildung von Paraldehyd, Crotonaldehyd, Aethylen, C_3H_6 u. s. w. (Greene, *Am.* 2, 25). Zinkäthyl und Aldehyd bilden secundären Butylalkohol — Natriumamalgam führt wässrigen Aldehyd in Weingeist über. Gleichzeitig entsteht wenig Butylenglykol $C_4H_{10}O_2$. — Chlor wirkt auf trocknen Aldehyd im Sonnenlichte ein und bildet Chloracetyl und Chloracetyl-Aldehyd (Würtz, *A.* 102, 93; *Z.* 1871, 362). Leitet man Chlor in wässrigen Aldehyd, so erhält man Chloral, Butyrchloral (Pinner, *A.* 179, 21) und Dichloraldehyd (Würtz, Vogt, *Bl.* 17, 402). Chlor erzeugt aus Paraldehyd dieselben Produkte. Durch Chloriren von alkoholhaltigem Aldehyd erhielt Pinner (*A.* 179, 35) neben Butyrchloral und anderen Körpern ein bei 215—220° siedendes Oel $C_6H_9Cl_3O$, das sich nicht in Wasser löste und beim Behandeln mit Natronlauge eine bei 146—148° siedende Flüssigkeit $C_5H_8Cl_2$ lieferte. Diese verbindet sich mit Brom zu öligem $C_5H_8Cl_2Br_2$, Siedep.: 230—240°. In Essigäther gelöster Paraldehyd (oder Aldehyd) wird durch Brom in Dibromaldehyd und Bromal übergeführt (Pinner, *A.* 179, 67). — Phosphorsuperchlorid erzeugt mit Aldehyd gechlortes Chloräthyl $CH_3.CHCl_2$ (Geuther, *A.* 105, 321; Beilstein, *A.* 113, 110). Ebenso liefert PCl_3Br_2 gebromtes Bromäthyl $CH_3.CHBr_2$ (Paternò, Pisati, *B.* 5, 289). PBr_5 bildet einen unbeständigen bei 135—145° siedenden Körper $C_4H_7BrO_2$, der beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Acetal übergeht und mit Wasser auf 180° erhitzt Aethylenbromid abscheidet. $2C_2H_4O + PBr_5 = C_4H_7BrO_2 + PBr_3 + HBr$ (Tawildarow, *Ж.* 7, 129; *A.* 176, 17). — Trocknes Salzsäuregas in reinen Aldehyd geleitet, scheidet öliges Aethylidenoxychlorid (salzsaurer Aldehyd, isomer mit Dichloräther) $C_4H_8Cl_2O$ ab. $2C_2H_4O + 2HCl = CH_3.CHCl.O.CHCl.CH_3 + H_2O$ (Lieben, *A.* 106, 336). (Darstellung des Aethylidenoxychlorids: Kessel, *A.* 175, 46). Dasselbe bildet eine bei 116—117° siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,1376 bei 12°, welche beim Erwärmen mit Wasser in HCl und Aldehyd zerfällt. Zinkäthyl und Aethylidenoxychlorür bilden secundären Butyläther $(C_4H_9)_2O$ (Kessel); mit Brom entstehen bei 100—200° Tetrabrom-$C_4H_6Br_4O$ und Octobromäther $C_4H_2Br_8O$, neben krystallisirtem $C_2H_2Br_4$ und Perbromäther $C_4Br_{10}O$ (?). Aehnlich wirkt Jod (Kessel). — Bleibt mit HCl gesättigter Aldehyd einige Tage stehen, so bilden sich Crotonaldehyd, Chlorbuttersäurealdehyd und ein Körper $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. Bei der Destillation im Dampfstrome bleibt Chlorbuttersäurealdehyd zurück, während Crotonaldehyd und später der Körper $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ übergehen. Letzterer bildet rhombische Plättchen oder Tafeln, schmilzt bei 98°, löst sich nicht in Wasser (Kekulé, *A.* 162, 102). — Bleibt ein Gemisch von Aldehyd und wässriger Salzsäure einige Tage stehen, so bildet sich β-Oxybuttersäurealdehyd (Aldol) $C_4H_8O_2$ und später das Anhydrid desselben $(C_4H_7O)_2O$ (Würtz). — Salzsäuregas in ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol geleitet erzeugt Monochloräther $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$.

Thialdehyd (Sulfaldehyd). Leitet man H_2S in wässrigen Aldehyd (Weidenbusch, *A.* 66, 158), so scheidet sich ein Oel („roher Thialdehyd") aus, das bei — 8° fest wird und dann bei — 2° schmilzt (Pinner, *B.* 4, 258). Es ist ein Gemenge von C_2H_4S und $(C_2H_4O)x.C_2H_4S$ (Klinger, *B.* 9, 1893; 11, 1024) und geht beim Destilliren oder besser beim Durchleiten von HCl in Trisulfaldehyd $C_6H_{12}S_3$ über. Dieser bildet knoblauchartig riechende, rhombische Nadeln (Friedel, Crafts, *A.* 124, 114), fängt bei 205° zu destilliren an und zersetzt sich bei 260°, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Dampfdichte = 6,25 (ber. = 6,27) (Hofmann, *B.* 3, 589). Trisulfaldehyd entsteht auch beim Behandeln von Paraldehyd mit H_2S. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $C_6H_{12}S_3.2AgNO_3$ in glänzenden Flittern.

α-Thialdehyd $(C_2H_4S)_3$. Leitet man in eine concentrirte, sehr saure wässrige Lösung von Aldehyd Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich Krystallnadeln von $C_2H_4O.C_2H_4S$ (?) (Schmelzp.: 35°) aus. Das Filtrat von diesen Krystallen giebt bei weiterem Behandeln mit H_2S ein bei 70—80° schmelzendes Gemenge, aus welchem durch Alkohol der darin schwerer lösliche α-Thialdehyd abgeschieden werden kann. Leichter erhält man

α-Thialdehyd, wenn man rohen, flüssigen Thialdehyd in Wasser suspendirt, recht lange mit H_2S behandelt und das erhaltene Oel $8C_2H_4S.H_2S$ (das durch concentrirte Salzsäure nicht verändert wird) mit einigen Tropfen Aldehyd versetzt. Trägt man das Oel vorsichtig in concentrirte Schwefelsäure ein, so fällt auf Zusatz von Wasser β-Thialdehyd aus (KLINGER, *B.* 11, 1023). — „Fester Sulfaldehyd" entsteht leicht beim Einleiten von H_2S in eine wässrige Aldehydlösung, die mit Jod versetzt ist (BÖTTINGER, *B.* 11, 2205). α-Thialdehyd krystallisirt aus verdünnten Lösungen (in Eisessig oder Alkohol) in langen Säulen. Schmelzp.: 101°; Siedep.: 246—247°. Dampfdichte = 6,0 (gef.). Geht durch Chloracetyl in β-Thialdehyd über. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure, CO_2, Oxalsäure, Schwefelsäure, unter Abscheidung von Aldehyd und Schwefel. — $(C_2H_4S)_3.AgNO_3$. Nadeln. — $(C_2H_4S)_3.3AgNO_3$. Mikroskopische Prismen. Beide Salze scheiden beim Erwärmen mit NaCl wieder α-Thialdehyd ab. „Fester Sulfaldehyd" geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 160° in Aethyldisulfid über (BÖTTINGER).

β-Thialdehyd $(C_2H_4S)_3$. *Bildung.* Aus rohem Thialdehyd und Chloracetyl oder concentrirte Schwefelsäure (vgl. α-Thialdehyd). Krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Siedet bei 245—248° fast unzersetzt. Dampfdichte gef. = 6,0 (KLINGER, *B.* 11, 1023). — *Verbindungen:* $C_6H_{12}S_3.AgNO_3$. Nadeln. — $C_6H_{12}S_3.3AgNO_3$. Blättchen (KLINGER). — Aus Trisulfaldehyd und Jodmethyl entsteht bei 100° Trimethylsulfinjodür (KLINGER, *B.* 10, 1879). Beim Erhitzen mit Kupfer zerfällt Trisulfaldehyd in CuS und Pseudobutylen (ELTEKOW, *B.* 10, 1904).

Aldehyd und Alkalidisulfite $C_2H_4O.(NH_4.H.SO_3)$. *Bildung.* SO_2 wird in eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak geleitet (REDTENBACHER, *A.* 65, 40). — Kleine Nadeln, die sich bei 100° zersetzen und sich auch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Sie lösen sich in weniger als 1,5 Thl. Wasser von 16°. Verdunstet man eine mit Ammoniumdisulfit versetzte Aldehydlösung über Schwefelsäure, so hinterbleiben kleine Nadeln einer wasserärmeren Verbindung $C_2H_4O.NH_3.SO_2$ (BUNTE, *A.* 170, 311). PETERSEN (*A.* 102, 324) erhielt denselben Körper beim Behandeln von zerflossenem Ammoniak mit SO_2. Derselbe zersetzt sich nicht bei 100°, lässt sich umkrystallisiren und löst sich erst in etwas mehr als 6 Thle. Wasser von 16°. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen beide Verbindungen in Aldehyd, NH_3 und SO_2. Bei der Destillation von $C_2H_4O.NH_4HSO_3$ für sich, oder mit Kalk, entsteht Dimethylamin. — $C_2H_4O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (BUNTE). — $C_2H_4O.KHSO_3$. Undeutliche Krystalle (BUNTE). — $2C_2H_4O.(HSO_3)_2Ba$. Schuppen, in Wasser leicht löslich.

Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3 = CH_3.CH\langle{}^{OH}_{NH_2}$. — *Darstellung.* Trocknes Ammoniakgas wird in eine ätherische Lösung von Aldehyd geleitet (LIEBIG, *A.* 14, 133). — Grofse Rhomboëder, in Wasser leicht löslich, sehr wenig in Aether. Schmelzp.: 70—80°, destillirt unzersetzt bei 100°. Bräunt sich bei Gegenwart von Aldehyd, daher schon an der Luft, indem die Kohlensäure der Letzteren Aldehyd frei macht (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 282; *B.* 8, 1684). Entwickelt mit Kalilauge, in der Kälte, kein Ammoniak, wohl aber beim Erhitzen. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in seine Componenten zerlegt. Eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet beim Stehen mit CH_3J Krystalle von $N(CH_3)_3.HJ$ aus (DIEZ, *A.* 90, 301).

Aethylidenimidsilbernitrat $(C_2H_4.NH)_2.AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Man mischt 1 Vol. Aldehyd mit 3 Vol. Alkohol und $\frac{1}{2}$ Vol. Ammoniak, unter Abkühlung, und fällt mit Silberlösung und Alkohol (LIEBERMANN, GOLDSCHMIDT, *B.* 10, 2179; 11, 1198). — Krystallinischer Niederschlag, nicht allzu leicht löslich in Wasser, giebt beim Kochen damit einen Silberspiegel. Hält sich im trocknen Zustande fast unverändert am Licht. Monokline Krystalle (aus wässrigem Ammoniak). Krystallisirt (wasserfrei) triklin (MIXTER, *J.* 1877, 432).

Beim Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung von (4 Mol.) Aldehyd-Ammoniak mit (1 Mol.) Ag_2SO_4 krystallisiren die Verbindungen: $Ag_2SO_4.(C_2H_4.NH)_3.3H_2O$ (Tafeln); $Ag_2SO_4.(C_2H_4NH)_4.6H_2O$ (Prismen) und $Ag_2SO_4.(C_2H_4.NH)_3NH_3.3H_2O$. (MIXTER *J.* 1879, 402).

Hydracetamid $C_6H_{12}N_2 = (CH_3.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bleibt Aldehyd in überschüssigem alkoholischen Ammoniak gelöst 5—6 Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hinterbleibt beim Verdunsten an der Luft amorphes Hydracetamid. — $3C_2H_4O + 2NH_3 = C_6H_{12}N_2 + 3H_2O$. Graugelbes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren. — $C_6H_{12}N_2.2HCl$. — Hydracetamid mit Wasser oder Säuren gekocht zerfällt in Ammoniak und Oxytrialdin $C_6H_{11}NO = \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CH \\ CH_3.CH \end{matrix} \rangle N$



oder $(CH_2:CH)_2N.(CH_3.CH.OH)$ (?)

$C_6H_{12}N_2 + H_2O = C_6H_{11}NO + NH_3$. Oxytrialdin ist ein amorphes, braunes Pulver, leicht löslich in Wasser. Einsäurige Base. $C_6H_{11}NO.HCl$. — $(C_6H_{11}NO)_2.H_2SO_4$.

Oxytetraldin $C_8H_{13}NO = (CH_2:CH)_4.N(OH)$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak auf 90—100° (Babo, *J.* 1857, 387; Heintz, Wislicenus, *J.* 1858, 347). — *Darstellung.* Aldehydammoniak wird mit Weingeist auf 110—120° erhitzt (Schiff). — $4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{13}NO + 3NH_3 + 3H_2O$. Hierbei entsteht zugleich Collidin $C_8H_{11}N$ (Baeyer). — Gelbbraunes Pulver, in Wasser wenig löslich, gar nicht in Aether. Einsäurige Base, amorphe Salze bildend.

Oxypentaldin $C_{10}H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Adehydammoniak über 100°, neben Oxytetraldin (Babo; Schiff). $5C_2H_4O.NH_3 = C_{10}H_{15}NO + 4H_2O + 4NH_3$. — Dunkelbraun, amorph, in Wasser kaum löslich. Einsäurige Base.

Carbothialdin (thiocarbaminsaures Diäthyliden) $C_5H_{10}N_2S_2 = NH_2.CS.SN(CH.CH_3)_2$. — *Bildung.* Eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet auf Zusatz von CS_2 Krystalle von Carbothialdin aus, die in Wasser und Aether so gut wie unlöslich sind, sich aber in Säuren, nach Art einer Base, lösen. Mit HCl gekocht zerfällt der Körper in Aldehyd, NH_3 und CS_2 (Liebig, Redtenbacher, *A.* 65, 43). $2C_2H_4O.NH_3 + CS_2 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O$. Carbothialdin entsteht auch bei der Einwirkung von Adehyd auf thiocarbaminsaures Ammoniak (Mulder, *A.* 165, 235). Kaliumpermanganat oxydirt zu H_2SO_4, CO_2, KCN und Essigsäure. Mit Eisenchlorid entsteht Eisenrhodanid; eine mit HCl versetzte Eisenchloridlösung erzeugt aber NH_4Cl, Aldehyd und $NH_2.CS.S_2.CS.NH_2$ (Guareschi, *B.* 11, 1383).

Thialdin $C_6H_{13}NS_2 = \begin{array}{l} CH_3.CH.S \\ \quad NH \\ CH_3.CH.S \end{array} \!\!\Big\rangle CH.CH_3$ (Wöhler, Liebig, *A.* 61, 1). *Darstellung.* Durch eine Lösung von 1 Thl. Aldehydammoniak in 12—16 Thln. H_2O, welche man mit 10—15 Tropfen Ammoniak auf je 30 g Lösung versetzt hat, leitet man 4—5 Stunden lang H_2S hindurch. Die gefällten Krystalle werden mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und diese Lösung nach dem Zusatz von $^1/_8$ Vol. Alkohol an der Luft verdunstet. $3C_2H_4O.NH_3 + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O$.

Monokline Krystalle (Rammelsberg, *J.* 1856, 518), die bei 43° schmelzen und im Dampfstrome unzersetzt destilliren, für sich erhitzt aber zersetzt werden. In Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Silberlösung in Aldehyd, Ag_2S und $NH_4.NO_3$. — Kaliumpermanganatlösung erzeugt H_2SO_4, Essigsäure und Aethylidensulfonsaures Kalium $C_2H_4(SO_3K)_2$ (Guareschi, *B.* 11, 1384, 1692). — Thialdin reagirt neutral, bildet aber mit Säuren krystallisirte Salze.

Salze: Brusewitz, Cathander, *J. pr.* 98, 315. — $C_6H_{13}NS_2.HCl$. Lange Säulen, in Wasser viel leichter löslich als in Alkohol (L., W.) — $C_6H_{13}NS_2.HBr$. Gerade, rhombische Prismen. — $C_6H_{13}NS_2.HJ$. Prismen oder Blätter. — $C_6H_{13}NS_2.HNO_3$. Feine Nadeln (L., W.) — $C_6H_{13}NS_2.H_2SO_4$. Rhombische Krystalle (Rammelsberg). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (B., C). — $C_6H_{13}NS_2.H_3PO_4 + H_2O$. Feine, leicht lösliche Nadeln.

Thialdin mit einer Lösung von Jodmethyl in Aether versetzt, scheidet Krystalle von $C_6H_{12}(CH_3)N_3S_2.J$ aus, die sich nicht in Aether lösen, aus ihrer wässrigen Lösung aber durch Kali unverändert gefällt werden. Silberoxyd zerlegt die Verbindung in AgJ, Ag_2S, Aldehyd, NH_3 und $N(CH_3)_4OH$ (Hofmann, *A.* 103, 93).

Selenaldin $C_6H_{13}NSe_2$ (Liebig, Wöhler). — *Darstellung.* Wie Thialdin. — Kleine Krystalle, deren Lösungen sich an der Luft bald zersetzen.

Aldehyd-Acetamid $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.CH(N.C_2H_3O.H)_2$. — *Bildung.* Durch Erhitzen von Aldehyd mit Acetamid. — Prismatische Krystalle; Schmelzp.: 169°; wird durch Säuren gespalten (Tawildarow, *B.* 5, 477).

Aldehyd-Cyanamid (Triäthylidenmelamin) $C_9H_{14}N_6O = (C_2H_4)_3N_3(CN)_3.H_2O$ (Knop, *A.* 131, 253). Aldehyd löst Cyanamid und verwandelt sich mit demselben in 24 Stunden in einen harzigen Körper, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung der Substanz wird durch Anilin, $CHCl_3$ oder C_6H_6 blättrig gefällt. In CS_2 ist der Körper unlöslich, besitzt aber denselben Brechungscoëfficienten wie CS_2 und kann daher nicht darin wahrgenommen werden.

Aldehyd und **Blausäure. Cyanwasserstoffaldehyd** $C_2H_4O.CNH = CH_3.CH(OH).CN$. Wasserfreie Blausäure verbindet sich langsam mit Aldehyd zu Milchsäurenitril (s. d.). — Versetzt man ein Gemisch gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung) mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen öliges α-Amidopropionitril, $C_3H_6N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$, aus. Dieses zerfällt bald in NH_3 und nadelförmiges α-Imidopropionitril

$C_9H_9N_3$, welches das Hauptprodukt bildet. Nach 4—5 wöchentlichem Stehen ist dem Imidopropionitril Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ beigemengt, und Letzteres geht endlich zum Theil in Parahydrocyanaldin über. Wird dem Gemisch von Aldehydammoniak und Blausäure mehr Salzsäure zugesetzt, so entsteht vorzugsweise Hydrocyanaldin (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 120). — Wird ein Gemenge von Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure gekocht, so entstehen Salmiak und Alanin $CH_3.CH(NH_2)CO_2H$.

Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4 = N\left(CH\langle{}^{CH_3}_{CN}\right)_3$. *Bildung.* Aus Aldehydammoniak, Blausäure und verdünnter Salzsäure (STRECKER, *A.* 91, 349). $3C_2H_4O.NH_3 + 3CNH + 2HCl = C_9H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$. — Hydrocyanaldin bildet sich unstreitig erst aus α-Amidopropionitril. $3C_3H_6N_2 = C_9H_{12}N_4 + 2NH_3$ (ERLENMEYER, PASSAVANT).

Kurze Krystalle. Scheidet sich aus einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril in großen, monoklinen Prismen ab. Schmelzp.: 115° (E., P.) Sublimirt beim langsamen Erhitzen unzersetzt. — 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,18 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 1,27 Thle. Hydrocyanaldin. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in CS_2 (E., P.) Silbernitrat erzeugt erst beim Kochen einen Niederschlag von AgCN, zugleich treten NH_3 und Aldehyd auf. Auch Kalilauge scheidet erst beim Erwärmen Aldehyd und NH_3 ab.

Parahydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$. *Bildung.* Bei mehrmonatlichem Stehen eines mit HCl bis zur sauren Reaktion versetzten Gemenges von Aldehydammoniak und Blausäure. Rascher bildet sich der Körper, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle Amidopropionitril, Imidopropionitril und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. $C_3H_6N_2 + C_6H_9N_3 + HCl = C_9H_{12}N_4 + NH_4Cl$ (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 135).

Rhombische Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 230—232°. Sublimirt beim langsamen Erhitzen ohne Zersetzung. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,01 Thle., 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,04 Thle. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Aceton. Verhält sich gegen Kali wie Hydrocyanaldin. — Beim Erhitzen mit Silberlösung entsteht — weit schwieriger als bei Hydrocyanaldin — ein Niederschlag von Cyansilber.

Base $C_{19}H_{15}N_5$ (?). Beim Verdunsten einer Lösung von Aldehydammoniak und Blausäure (ohne Zusatz von Salzsäure) soll nach H. STRECKER (*A.* 130, 222) eine Base $C_{19}H_{15}N_5$ entstehen. ERLENMEYER und PASSAVANT erhielten, unter diesen Umständen, nur ein Gemenge von Amido- und Imidopropionitril. Die Beschreibung von H. STRECKER's Base passt auf Imidopropionitril.

Cyansäuredampf in Aldehyd geleitet bildet CO_2 und Trigensäure (Aethylidenbiuret).

Aldehydchloracetyl (Aethylidenchlorüracetat), $C_2H_4O.C_2H_3OCl = CH_3.CH^{OC_2H_3O}_{Cl}$ (SIMPSON, *A.* 109, 156). Aldehyd verbindet sich bei 100° mit Chloracetyl. Dieselbe Verbindung erhielt WÜRTZ bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. — Bei 120—124° siedende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser. Wird durch Kali in Aldehyd, HCl und Essigsäure zersetzt. — Chlor wirkt bei Gegenwart von Jod bei 120° ein und erzeugt essigsaures Trichloräthyl $CHCl_2.CHCl.C_2H_3O_2$, eine nicht unzersetzt bei 250—280° siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser Essigsäure abscheidet (KESSEL, *B.* 10, 1999). — Brom in auf 100—103° erhitztes Aldehydchloracetyl getröpfelt, bildet bromessigsaures Bromäthyl.

Aldehydbromacetyl $C_2H_4O.C_2H_3OBr$ (TAWILDAROW, *A.* 176, 21). Sehr unbeständige Flüssigkeit, die bei 135—145° nicht ohne Zersetzung siedet.

Bromderivate des Aldehydbromacetyls.

Bromessigsaures Bromäthyl $C_4H_6Br_2O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_3$. — *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in auf 100—103° erhitztes Aldehydchloracetyl (KESSEL, *B.* 10, 1999). — Siedep.: 130—135° bei 350—370 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,962 bei 17°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem, absoluten Alkohol in Bromessigester, Bromäthyl, Acetal und Crotonaldehyd (KESSEL, *B.* 11, 1916).

Bromessigsaures Dibromäthyl $C_4H_5Br_3O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_2Br$ (?). — *Bildung.* Aus bromessigsaurem Bromäthyl und 1 Mol. Brom bei 120° (KESSEL, *B.* 11, 1920). — Stark rauchendes Oel. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung eines Aldehyds. Nicht unzersetzt destillirbar.

Bromessigsaures Tribromäthyl $C_4H_4Br_4O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CHBr_2$ (?) — *Bildung.* Aus bromessigsaurem Bromäthyl und 2 Mol. Brom bei 160° (KESSEL). — Eigenschaften und Verhalten wie beim bromessigsauren Dibromäthyl.

Bromessigsaures Tetrabromäthyl $C_4H_3Br_5O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CHBr_2$ (?) — *Bildung.* Aus bromessigsaurem Tribromäthyl und Brom, im Rohr, bei 170° (KESSEL).

— Siedet fast unzersetzt bei 175—177°. Wird von Wasser rasch zersetzt. Ebenso durch absoluten Alkohol, wobei C_2H_5Br, Bromessigsäureester und Dibromessigsäureester, aber kein aldehydartiger Körper auftreten.

Bromessigsaures Pentabromäthyl $C_4H_3Br_6O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CBr_3$. — *Bildung.* Aus bromessigsaurem Tetrabromäthyl und 1 Mol. Brom (KESSEL). — Siedet fast unzersetzt bei 195—198°.

Essigsaurer Aldehyd $C_6H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_2H_3O)_2$ (GEUTHER, *A.* 106, 249). — *Bildung.* Man erhitzt Aldehyd und Essigsäureanhydrid auf 180°. Entsteht auch aus Aldehydchloracetyl und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (SCHIFF, *B.* 9, 304). — Flüssig, siedet bei 168,8° (cor.); spec. Gew. = 1,061 bei 12°. Zerfällt mit Aetzkali in Aldehyd und Essigsäure. Wasser wirkt nur langsam ein.

Aldehydsalpeteräther (Acetoäthylnitrat) $C_2H_4O.2(C_2H_5.NO_3)$ (NADLER, *A.* 116, 173). *Bildung.* Durch trockne Destillation von Salpeter mit äthylschwefelsaurem Kalium. — Gewürzhaft riechende, süss schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 84—86°; spec. Gew. = 1,0451 bei 19°. Ueber den Siedepunkt erhitzt, explodirt es heftig. Mit Wasser nicht mischbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Aetzkali in Aldehyd und Salpeter.

Aldehydharz. *Darstellung.* Man vermischt gleiche Volume reinen absoluten Aldehyd und Alkohol, kühlt im Kältegemisch ab und fügt überschüssiges concentrirtes alkoholisches Kali hinzu. Nach 24stündigem Stehen erhitzt man einige Zeit am Kühler, bis aller Geruch verschwunden ist (CIAMICIAN, *M.* 1, 199). — Verhält sich ganz wie die natürlichen Terpenharze und giebt bei allen Reaktionen nur Produkte aus der aromatischen Reihe. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen: Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$, m- und p-Aethyltoluol C_9H_{12} und Methylnaphtalin $C_{11}H_{10}$; mit concentrirter Salpetersäure wird Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ erhalten und beim Schmelzen mit Kali: α-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ (Schmelzp.: 283°), m-Homosalicylsäure $C_8H_8O_3$ (Schmelzp.: 173°) und wenig m-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3(OH)$.

3. Propionaldehyd $C_3H_6O = C_2H_5.CHO$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Volumen Propylenchlorid mit 20 Vol. H_2O auf 220°, neben Aceton (LINNEMANN, *A.* 161, 64). — *Darstellung.* 1 Thl. Propylalkohol wird mit 6,7 Tnln. verdünnter Schwefelsäure, (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thl. H_2O) versetzt und dazu die theoretische Menge CrO_3 in 2 Thln. H_2O gelöst, allmählich zugefügt (PRZYBYTEK, *Ж.* 8, 335). — Erstickend riechende Flüssigkeit; Siedep.: 48,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8074 (LINNEMANN, *A.* 161, 22). ROSSI (*A.* 159, 79) giebt den Siedep.: 49,5° bei 740,5 mm und das spec. Gew. = 0,804 bei 17°. Spec. Gew. = 0,832 bei 0°; = 0,7898 bei 32,6° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 155, 362; 163, 273). Löslich in 5 Vol. H_2O bei 20°. Kali und selbst Pottaschelösung zersetzen den Aldehyd beim Erwärmen. Aus seiner Lösung in Natriumdisulfit kann er nur durch Soda unverändert abgeschieden werden. — $C_3H_6S.C_3H_6O$, Oel (ALEXEJEW, *B.* 10, 1739).

4. Butyraldehyde C_4H_8O. 1. Normaler Butyraldehyd $CH_3(CH_2)_2.CHO$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Albuminaten mit CrO_3, neben Propionaldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 52). — *Darstellung.* Gleiche Theile buttersaures und ameisensaures Calcium werden innig gemengt, bei 100° getrocknet und in Portionen von 10 g aus kleinen Retorten destillirt. Das Destillat wird fraktionirt (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146). — Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,8341 bei 0° (MICHAELSON, *A.* 133, 184). Löslich in 27 Thln. Wasser. Die Verbindung des Butyraldehyds mit Natriumdisulfit eignet sich nicht zur Abscheidung desselben (L., R.). — $C_4H_8O.NH_3$, spitze, rhombische Oktaëder (GUCKELBERGER). Wird Butyraldehyd, nach monatelangem Stehen, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, dann Alkohol, überschüssiges NH_3 und freier Butyraldehyd abdestillirt und der Rückstand nach dem Neutralisiren mit HCl durch $PtCl_4$ fraktionirt gefällt, so erhält man zunächst das Doppelsalz des Tetrabutyraldins $2(C_{16}H_{29}NO.HCl).PtCl_4.(4C_4H_8O + NH_3 - 3H_2O = C_{16}H_{29}NO)$. Weder die Base noch ihr Chlorhydrat krystallisiren. Das bei 60—70° concentrirte Filtrat des Platinniederschlages liefert das Chloroplatinat des Dibutyraldins $2(C_8H_{17}NO.HCl).PtCl_4$. Dasselbe scheidet sich aus Alkohol als gelbes Krystallpulver ab. $(C_8H_{17}NO = 2C_4H_8O + NH_3 - H_2O)$. Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und Paraconiin $C_8H_{15}N$ (s. Coniin) (SCHIFF, *A.* 157, 352).

2. Isobutyraldehyd $(CH_3)_2.CH.CHO$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Isobutylenbromid $(CH_3)_2.CHBr.CH_2Br$ mit 20 Vol. H_2O auf 160° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162. 36). Bei der Destillation von isobuttersaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255; BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572). Bei der Destillation von Colophonium; findet sich daher in der „Harzessenz" (TILDEN, *B.* 13, 1604); aus Aethylisocrotyläther $(CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5$ und 1procentiger Schwefelsäure bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). — *Darstellung.* 100 g Isobutylalkohol werden mit 750 ccm Wasser gemengt und eine mit 90 ccm Schwefelsäure versetzte Lösung von 95 g CrO_3 zugesetzt (PFEIFFER, *B.* 5, 699). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 61°; spec. Gew. = 0,8618 bei 0°; = 0,7911 bei 27,8° (PIERRE, PUCHOT, *A.*

163, 286); 0,7950 bei 20° (URECH, *B.* 12, 1744); 0,803 bei 20° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 10). Siedep.: 63—64°; spec. Gew. = 0,7938 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 18). Löslich in 9 Vol. H_2O bei 20°. Wird aus der Verbindung mit $NaHSO_3$ selbst durch Aetzkali unverändert abgeschieden. Beim Einleiten von Chlor oder Bromdampf (BARBAGLIA, *B.* 5, 1052; 6, 1064) und ebenso bei der Einwirkung von PCl_5, HCl oder H_2SO_4 (DEMTSCHENKO, *B.* 6, 1176) entsteht Triisobutyraldehyd (Paraisobutyraldehyd) $(C_4H_8O)_3$. Diese polymere Form krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 59—60°, siedet bei 194° und bleibt bei 200° unverändert. Dampfdichte = 104,8 (gef.; H = 1). Wird von Oxydationsmitteln schwer angegriffen: mit Kaliumpermanganatlösung entsteht, im Rohr bei 130°, etwas Oxyisobuttersäure (URECH, *B.* 12, 1749).

Ammoniakderivate $C_{28}H_{62}N_6O = N_6(C_4H_8)_7H_6O$. — *Bildung.* Bei allmählichem Zusetzen von Isobutyraldehyd zu überschüssigem concentrirten wässrigen Ammoniak (LIPP, *B.* 13, 905). — Ziemlich grofse, hexagonale Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 31—32°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn. Wird von verdünnten Säuren sofort in Isobutyraldehyd und NH_3 gespalten. Liefert bei der Destillation eine flüssige Base $C_8H_{15}N$, die bei 145—147° (bei 715 mm) siedet und sich schwer in Wasser löst.

Blausäurederivate (LIPP, *B.* 13, 906). 1. Amidoisovaleronitril $C_5H_{10}N_2 = C_4H_8(NH_2).CN$. *Darstellung:* Man versetzt die Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit etwas mehr als der theoretischen Menge (30procentiger) Blausäure unter Abkühlen und schüttelt das Produkt mit 5procentiger Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher Imidovaleronitril und Hydroxyisovaleronitril aufnimmt, dann übersättigt man den salzsauren Auszug mit NH_3 und zieht mit Aether aus. — Gelbliches, stark alkalisch reagirendes Oel. Sehr unbeständig. Verliert fortwährend NH_3 und geht in Imidoisovaleronitril über. — $C_5H_{10}N_2.HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, nicht in Aether. — $(C_5H_{10}N_2HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen.

2. Imidoisovaleronitril $C_{10}H_{17}N_3$. — *Bildung.* Aus der Ammoniakverbindung $C_{28}H_{62}N_6O$ und Blausäure; bei der freiwilligen Zersetzung von Amidoisovaleronitril $2C_5H_{10}N_2 = C_{10}H_{17}N_3 + NH_3$. — *Darstellung.* Die ätherische Lösung des Gemenges von Imido- und Hydroxyisovaleronitril (s. Amidoisovaleronitril) wird durch $CaCl_2$ getrocknet und dann mit Salzsäuregas gesättigt, wodurch nur salzsaures Imidonitril ausfällt. — Das salzsaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Kryställchen. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber davon in HCl und freies Imidoisovaleronitril zersetzt. — Uebersättigt man das salzsaure Salz mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers ein Oel, aus dem sich nach längerem Stehen über H_2SO_4 Prismen absetzen. Diese Prismen schmelzen bei 51° und krystallisiren aus Aether in langen Nadeln. Dem Oele sowohl wie den Prismen kommt die Formel $C_{10}H_{17}N_3$ zu.

3. Hydroxyisovaleronitril $C_4H_8O.CNH$ ist das Nitril der α-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$ (s. d.).

Isobutyraldin $C_{12}H_{25}NS_2$ erhält man beim Sättigen einer wässrigen Lösung der Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit H_2S. Ist schwer in Krystallen zu erhalten (PFEIFFER).

Carboisobutyraldin $C_9H_{18}N_2S_2 = NH_2CS.S.N(C_4H_8)_2$. *Bildung.* Durch Schütteln des Aldehyds mit CS_2 unter Zusatz von conc. NH_3. — Prismen, unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 91° (PFEIFFER).

Condensationsprodukte des Isobutyraldehyds. Bleibt Isobutyraldehyd in der Kälte mit Kaliumcarbonat stehen, so bildet sich zähflüssiger Polyisobutyraldehyd (spec. Gew. = 0,969 bei 24° — URECH, *B.* 12, 1745). Wenig löslich in Wasser; zerfällt bei der Destillation, unter Abscheidung von Wasser, in Condensationsprodukte und Isobutyraldehyd. — Wird Isobutyraldehyd mit K_2CO_3 im Wasserbade erhitzt, so entsteht wesentlich eine bei 154° siedende Flüssigkeit $C_{12}H_{22}O_2$, die sich in Wasser kaum löst und von verdünntem Chromsäuregemisch oxydirt wird (URECH, *B.* 12, 191). Derselbe Körper $C_{12}H_{22}O_2$ entsteht beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Kalilauge (PFEIFFER, *B.* 5, 700). Triisobutyraldehyd wird von K_2CO_3 selbst bei 200° nicht angegriffen (URECH).

Butyral C_4H_8O — siehe Ketone C_4H_8O.

5. Valeraldehyde $C_5H_{10}O$. 1. Normalvaleraldehyd $CH_3(CH_2)_3.CHO$. ***Bildung.*** Durch Destillation von normal-valeriansaurem mit ameisensaurem Calcium (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159. 70). — Siedep.: 102°.

2. Isovaleraldehyd $(CH_3)_2.CH.CH_2CHO$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von isovaleriansaurem Calcium (EBERSBACH, *A.* 106, 262; WÜRTZ, *A.* 134, 302; SCHMIDT, *B.* 5, 600). — *Darstellung.* In das 90° warme Gemisch von 500 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 5 Liter Wasser

und 650 g H_2SO_4 werden allmählich 400 g Isoamylalkohol gegossen. Man destillirt allen Aldehyd ab, schüttelt das Destillat erst mit verdünnter Natronlauge und dann mit concentrirtem Natriumdisulfit. Die abfiltrirte und abgepresste Disulfitverbindung wird mit verdünnter H_2SO_4 destillirt (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296). — Siedep.: 92,5°; spec. Gew. = 0,8209 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 288), = 0,768 bei 12,5° (SCHRÖDER, *B.* 4. 400). Festes Aetzkali wandelt bei 0° den Isovaleraldehyd in ein (polymeres) zähes Oel um (BORODIN, *B.* 6, 982), das sich nicht mit Natriumdisulfit verbindet und bei der Destillation unter Wasserabgabe zerfällt. Man erhält dabei einen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und ein öliges Condensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_3$, welches bei 260—290° unzersetzt siedet, sich nicht mit $NaHSO_3$ verbindet und beim Erhitzen mit Alkalien in Isovaleriansäure, Isoamylalkohol und Isovaleraldehyd zerfällt; spec. Gew. = 0,895—0,900 (BORODIN, *B.* 5, 481). Dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen von Isovaleraldehyd für sich auf 240° (BORODIN, *B.* 2, 552) oder mit Zinkspänen auf 180° (RIBAN, *Bl.* 18, 64). Bleibt der ölige, polymere Isovaleraldehyd längere Zeit mit Sodalösung stehen, so scheiden sich oft Krystallnadeln $C_{20}H_{42}O_5 = (C_{10}H_{20}O_2)_2.H_2O$ eines Hydrates ab. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Prismen, löst sich nicht in Wasser, schmilzt bei 70° und verliert bereits bei 100° Wasser, dabei in den öligen polymeren Aldehyd übergehend; bei der Destillation liefert es Isovaleraldehyd und die beiden Condensationsprodukte $C_{10}H_{18}O$ und $C_{20}H_{38}O_3$ (BORODIN, *B.* 6, 983). Den Körper $C_{20}H_{38}O_3$ beobachtete GREINER (*Z.* 1866, 465) auch bei der Einwirkung von Natrium auf isovaleriansauren Aethylester. — Natrium wirkt wie Aetzkali auf Isovaleraldehyd (BORODIN, *J.* 1864, 338; *B.* 5, 481). Es tritt zunächst Polymerisation des Aldehyds ein, dann Abscheidung von Wasser und Bildung von Aetznatron. Letzteres, sowie der nascirende Wasserstoff, bewirken secundäre Reaktionen. Man erhält öligen Polyisovaleraldehyd, den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, $C_{20}H_{38}O_3$, den Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (S. 103), ein bei 250—290° siedendes Oel $(C_{10}H_{18}O)_n$, (spec. Gew. = 0,9027 bei 14°; vgl. GREINER, *Z.* 1866, 465), und daneben Isovaleriansäure und Isoamylalkohol (BORODIN). Das polymere Oel $(C_{10}H_{18}O)_n$ (Siedep.: 220—250°) entsteht in größerer Menge bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Isovaleraldehyd (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 242). Trockne Pottasche wirkt bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 40—50°, wie Aetzkali (GÄSS, HELL, *B.* 8, 369). Es entsteht der ölige polymere Aldehyd, der bei 180° wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht. Kocht man Isovaleraldehyd anhaltend mit trockner Pottasche, so erhält man den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, einen Körper $C_{15}H_{28}O_2$ (Siedep.: 235—240°) und das Condensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_3$ (Siedep.: 265—270°), welches bei den Destillationen unter Bildung des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ u. a. Körper zersetzt wird. — BRUYLANTS (*B.* 8, 414) brachte feuchten Isovaleraldehyd mit trockner Pottasche zusammen und beobachtete nach einigen Tagen die Bildung von Krystallen $(C_5H_{10}O)_n$. Dieselben waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schieden sich daraus nadelförmig ab. Schmelzp.: 83—84°. Bei 108° trat Zersetzung unter Bildung einer Flüssigkeit ein. Die Dampfdichte (gef. = 3,30, ber. für $C_5H_{10}O$ = 3,0) zeigt, dass in der Hitze der polymere Aldehyd wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht.

Isovaleraldehyd zerfällt beim Erhitzen mit Aetzkalk (CaO) auf 100° in Isoamylalkohol, Isovaleriansäure, ein Oel $C_7H_{14}O$ (Siedep.: 161—164°; spec. Gew. = 0,835 bei 14°; giebt mit PCl_5 den Körper $C_7H_{14}Cl_2$), das Condensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$ (FITTIG, *A.* 117, 68 giebt für Letzteres die Formel $C_6H_{12}O$) und wenig des Polymeren $(C_{10}H_{18}O)_n$, vielleicht auch Diamylamyliden (S. 241). — PCl_5 erzeugt mit Isovaleraldehyd Isoamylidenchlorid $C_5H_{10}Cl_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl_2$ (s. Amylenchlorid). — PCl_3Br_2 giebt $C_5H_{10}Br_2$ (Siedep.: 170—180°) s. Amylenbromid. — Leitet man Chlor durch, in einem Kältegemisch befindlichen, Isovaleraldehyd, so entsteht Monochlorvaleraldehyd C_5H_9ClO. Derselbe ist flüssig, Siedep.: 134—135°; spec. Gew. = 1,108 bei 14°; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (SCHRÖDER, *B.* 4, 402). Wirkt das Chlor ohne äußere Abkühlung ein, so resultirt Dichlorvaleraldehyd $C_5H_8Cl_2O$ — flüssig; Siedep.: 147°; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (KÜNDIG, *A.* 114, 1). Wird endlich die Wirkung des Chlors durch Erwärmen auf 145° unterstützt, so bildet sich der Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$. Derselbe bildet eine bei 203—204° siedende Flüssigkeit; unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 1,397 bei 14°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Kochende alkoholische Natronlösung erzeugt NaCl und ein Oel $C_{10}H_{10}Cl_4O$, das bei 208—210° siedet; spec. Gew. = 1,272 bei 14° (SCHRÖDER).

Salzsaurer Isovaleraldehyd $C_{10}H_{20}Cl_2O$. *Bildung.* Trocknes Salzsäuregas wird in gut gekühlten Isovaleraldehyd geleitet. — Bei 180° siedende Flüssigkeit (BRUYLANTS, *B.* 8, 414).

Schwefelwasserstoff wirkt nur auf eine verdünnte wässrige Lösung von Isovaleraldehyd ein. Man erhält den widerlich riechenden Sulfaldehyd $C_5H_{10}S$, der sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Aether und daraus in asbestartigen Krystallen anschießt. Schmelzp.: 69°. Dampfdichte (gef. 50,76 für H = 1) entsprechend der Formel $C_5H_{10}S$.

Ein isomerer Thioisovaleraldehyd $C_5H_{10}S$ entsteht bei 10stündigem Erhitzen von 25 Thln. Isovaleraldehyd mit 10 Thln. Schwefel auf 250°. $2C_5H_{10}O + S = C_5H_{10}S + C_5H_{10}O_2$ (Isovaleriansäure). (BARBAGLIA, *B.* 13, 1574). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114—115° Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. — Der analoge Selenisovaleraldehyd $C_5H_{10}Se$ ist krystallinisch, schmilzt bei 56,5° und zersetzt sich bereits beim Umkrystallisiren aus Alkohol (SCHRÖDER, *B.* 4, 402).

Verbindungen. $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (LIMPRICHT, *A.* 97, 370). — Isovaleraldehydammoniak $C_5H_{10}O.NH_3 + 7H_2O$ (H. STRECKER, *A.* 130, 218). Reiner Isovaleraldehyd mit concentrirtem wässrigem Ammoniak geschüttelt, erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Roher Aldehyd scheidet nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle derselben Verbindung aus. Diese ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 56—58° (LIUBAWIN, *Ж.* 6, 34). Concentrirtes Aetzkali ist in der Kälte ohne Wirkung; Mineralsäuren wirken schon in der Kälte zerlegend ein. Erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle im Wasserbade, so schmelzen sie und bilden zwei Schichten, von denen die obere wasserfreies Isovaleraldehydammoniak ist. Beim Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung im Rohr auf 130° entsteht eine ölige, nicht unzersetzt flüchtige Base $C_{15}H_{33}NO_3 = 3C_5H_{10}O + NH_3$ (ERDMANN, *A.* 130, 211; LIUBAWIN, *Ж.* 6, 39; *B.* 6, 1460). Sie reagirt stark alkalisch und löst sich sehr wenig in Wasser. Spec. Gew. = 0,879 bei 22°. $C_{15}H_{33}NO_3.HCl$, Krystallkrusten, schmelzen bei 112—115° unter völliger Zersetzung. Dieselbe Base entsteht beim Stehen der alkoholischen Lösung von Isovaleraldehydammoniak oder beim Kochen des Letzteren mit 30procentiger Kalilauge. Gleichzeitig wird eine Base $C_{15}H_{31}NO_2$ gebildet.

Bei 40stündigem Erhitzen von 1 Vol. Isovaleraldehyd mit 2 Vol. alkoholischem Ammoniak auf 150° erhielt LIUBAWIN (*Ж.* 5, 99 u. 339; *B.* 5, 1101; 6, 565) hauptsächlich Valeritrin und daneben Isoamylalkohol, Amyl- und Diamylamin, Isovaleriansäure, Hydrovaleritrin und indifferente Oele. Alkohol und NH_3 werden im Wasserbade abdestillirt, aus dem Rückstande durch verdünnte Salzsäure die Basen ausgezogen und die salzsaure Lösung verdunstet. Scheiden sich hierbei Krystalle aus, so werden diese abfiltrirt, nud das eingedunstete Filtrat liefert dann syrupförmiges salzsaures Valeritrin, das man mit Kali zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das ölige Destillat in Alkohol gelöst, scheidet auf Zusatz von Pikrinsäure pikrinsaures Valeritrin $C_{15}H_{27}N.C_6H_3(NO_2)_3O$ aus. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln. Es schmilzt bei 129—130°; 100 Thle. einer Lösung in 95procentigem Alkohol halten bei 17° 0,880 Thle. Pikrat. Das freie Valeritrin $C_{15}H_{27}N$ ($= 3C_5H_{10}O + NH_3 - 3H_2O$) ist eine bei 250—260° unzersetzt siedende, sehr beständige Flüssigkeit, die sich nur spurenweise in Wasser löst. Natrium wirkt nicht auf die Base ein, ebenso verdünntes Chromsäuregemisch. Valeritrin ist eine schwache Base, deren Salze meist syrupförmig sind. — $2(C_{15}H_{27}N.HCl)PtCl_4$. Orangefarbene Körner. — $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$. Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 86—88°.

Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N$ (oder $C_{25}H_{31}N$?) bildet sich in gröfserer Menge, wenn Isovaleraldehyd mit alkoholischem Ammoniak 30—50 Stunden lang auf 100° erhitzt wird. Bei kürzerer Zeitdauer erhält man hauptsächlich die Base $C_{15}H_{33}NO_3$. Alkohol und NH_3 werden im Wasserbade entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die salzsaure Lösung bei 100° concentrirt. Das in Nadeln ausgeschiedene salzsaure Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N.HCl$ löst sich leicht in Alkohol und Aether (Unterschied von salzsaurem Amyl- und Diamylamin). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 2,87 Thle. Salz. Es schmilzt nicht bei 180°. Das freie Hydrovaleritrin ist flüssig, siedet um einige Grade niedriger als Valeritrin und giebt, in alkoholischer Lösung, keinen Niederschlag mit Pikrinsäure.

Isoamylidenimidsilbernitrat $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag = (C_5H_{10}.NH)_2.AgNO_3$. *Bildung.* Man giefst concentrirte Silberlösung in eine ätherische Lösung von Isovaleraldehydammoniak (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1200). — Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Ammoniak. Sehr leicht zersetzbar.

Isoamylidenaminsilbernitrat $(C_5H_{10}NH)_3.AgNO_3$. *Bildung.* Durch Verdunsten alkoholischer Lösungen von Isovaleraldehydammoniak und $AgNO_3$ (MIXTER, *J.* 1878, 438). — Unlöslich in Wasser, NH_3, Alkohol, Aether, löslich in alkoholischem Ammoniak.

Valeraldin $C_{15}H_{31}NS_2$ (SCHRÖDER, *B.* 4, 468). *Bildung.* Trocknes Ammoniak wird über Sulfoisovaleraldehyd geleitet. — Scheidet sich aus seiner Lösung in Aether ölförmig ab (BEISSENHIRTZ, *A.* 90, 109), erstarrt aber an der Luft. Schmelzp.: 41°. Unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Aether in farrenkrautartigen Blättern. — $C_{15}H_{31}NS_2.HCl$. Nadeln (BEISSENHIRTZ).

Carbovaleraldin $C_{11}H_{22}N_2S_2 = NH_2.CS.SN(C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Man schüttelt ein Gemenge von CS_2, Isovaleraldehyd und überschüssigem wässrigen Ammoniak (SCHRÖDER,

B. 4, 469). — Krystallisirt aus Aether in Warzen. Schmelzp.: 115,5—117°. Unlöslich in Wasser. Dampfdichte bei 100—160° gef. = 60,0 (H = 1), statt 120,3. MULDER (*A.* 168, 237) stellte diesen Körper aus Isovaleraldehyd und thiocarbaminsaurem Ammoniak dar.

Beim Erwärmen von Isovaleraldehydammoniak mit wässriger Blausäure scheiden sich Nadeln der Base $C_{18}H_{33}N_5$ ab. Sie löst sich leicht in Aether und schmilzt bei 61—62°. Das salzsaure Salz $C_{18}H_{33}N_5.HCl$ scheidet sich, beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung der Base, in Nadeln aus. Es ist in Wasser schwer löslich (H. STRECKER, *A.* 130, 220).

Blausaurer Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O.HCN$. Siehe Nitril der α-Oxyisovaleriansäure.

Essigsaurer Isovaleraldehyd $C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$ (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296). *Darstellung.* Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid auf 200°. — Bei 195° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,963.

Isovaleraldehyd-Chloracetyl $C_7H_{13}ClO_2 = C_5H_{10}O.C_2H_3OCl$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen beider Körper auf 100° (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 118—128°; spec. Gew. = 0,987 bei 17°. Wird von Wasser langsam zersetzt.

3. Aldehyd der Methyläthylessigsäure $CH_3.CH(C_2H_5).CHO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylvaleryläther $C_5H_9O.C_2H_5$ mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° (ELTEKOW, *B.* 10, 706). — Siedep.: 85°.

6. Aldehyde $C_6H_{12}O$. 1. Normalcapronaldehyd $CH_3(CH_2)_4.CHO$. *Bildung.* Durch Destillation von 10 Thln. Calciumcapronat mit 7¼ Thln. Calciumformiat (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 130). — Siedep.: 127,9° (cor.); spec. Gew. = 0,8498 bei 0°, = 0,8335 bei 20°. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

2. Isobutylessigsäurealdehyd $(CH_3)_2.CH(CH_2)_2.CHO$ (ROSSI, *A.* 133, 178). *Bildung.* Aus isobutylessigsaurem und ameisensaurem Calcium. — Aromatisch-riechende Flüssigkeit. Siedep.: 121° bei 743 mm.

7. Aldehyd $C_7H_{14}O$. **Oenanthaldehyd** (Oenanthol) $CH_3(CH_2)_5CHO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Ricinusöl (BUSSY, *A.* 60, 246). — *Darstellung.* Ricinusöl (500 g) wird aus einer 2½ Liter fassenden Retorte so lange destillirt, bis es anfängt zu schäumen (SCHIFF, *Z.* 1870, 77). Den noch warmen Retortenrückstand gießt man weg. Das Destillat wird rektificirt und das bei 90—180° Siedende mit einer Lösung von $NaHSO_3$ (durch Sättigen von 500 g krystallisirter Soda, in 300 g H_2O gelöst, mit SO_2 bereitet) geschüttelt, auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Hinzufügen von 100—150 g H_2O durch einen Wasserbadtrichter filtrirt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Disulfit wird abfiltrirt, scharf gepresst und mit Sodalösung destillirt. Die übergegangene Oelschicht trocknet man über entwässertem Glaubersalz und destillirt (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 342). — Oder: Man destillirt Ricinusöl im luftverdünnten Raume und rektificirt ebenfalls unter sehr schwachem Druck (KRAFFT, *B.* 10, 2035). Ausbeute: 12% vom Ricinusöl (JOURDAN, *A.* 200, 102). — Flüssig; Siedep.: 149 bis 150° bei 720 mm (E., S.), 155—156°; spec. Gew. = 0,827 bei 17° (BOUIS, *J.* 1855, 524). Siedep.: 154,2—154,5° bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 28). Concentrirte Kalilauge oder alkoholisches Kali wirken lebhaft ein unter Bildung von Kaliumönanthylat und Condensationsprodukten. Festes Aetzkali polymerisirt bei 0° das Oenanthol: es entsteht eine feste, krystallinische und eine ölige Form. Beide geben bei der Destillation Oenanthol und die Condensationsprodukte $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_3$ (BORODIN, *B.* 5, 481; 6, 982). TILLEY (*A.* 67, 109) erwärmte Oenanthol mit Aetzkali auf 120° und erhielt dabei ein Oel $C_{14}H_{28}O$, das bei 260° unter Zersetzung siedete. — Oenanthol mit trockner Pottasche in Berührung liefert festes, polymeres Oenanthol, das krystallisirt, bei 51—52° schmilzt und bei 160—170° unter Bildung eines Aldehyds siedet (BRUYLANTS, *B.* 8, 415). Auch concentrirte Salpetersäure wandelt bei 0° das Oenanthol in eine polymere, krystallisirte Form (Metönanthol) um (BUSSY). Diese siedet über 230° und wird von Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. — Bleibt Oenanthol einige Wochen mit ungelöschtem Kalk stehen, so entstehen, außer Oenanthsäure und Heptylalkohol, die Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} (Siedep.: 95—100°), C_8H_{16} (Siedep.: 122—125°), C_9H_{18} (Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 0,757 bei 20,5°) und Oenanthaceton $C_{13}H_{26}O$ (FITTIG, *A.* 117, 76). — Chlor erzeugt mit Oenanthol ein dickflüssiges, nicht unzersetzt flüchtiges Oel $C_7H_{11}Cl_3O$ (WILLIAMSON, *A.* 61, 44). — PCl_5 bildet Oenanthylidenchlorür $C_7H_{14}Cl_2$ (s. Heptylen); PCl_3Br_2 bildet $C_7H_{14}Br_2$ (BRUYLANTS, *B.* 8, 402).

Oenantholhydrat $C_7H_{14}O + \frac{1}{2}H_2O$ (BUSSY). Feuchtes Oenanthol scheidet bei 5—6° campherartige Krystalle aus.

$C_7H_{14}O.NaHSO_3.H_2O$ (BERTAGNINI, *A.* 85, 278). Krystallisirt aus Weingeist in Blättchen. Die Lösung des Doppelsalzes giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag $(C_6H_{13}SO_3)_2Ba$ (MENDELEJEW, *A.* 110, 241) und dieser mit H_2SO_4 die freie, sehr unbeständige Oenantholschwefligsäure $C_7H_{14}O.SO_2$ (?). Letztere entsteht auch beim Einleiten von SO_2 in wässriges Oenanthol.

Eine Lösung von Oenanthol in Weingeist scheidet beim Sättigen mit HCl ein Oel $C_7H_{14}O.C_2H_5Cl$ ab. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wird durch warmes Wasser zersetzt und liefert bei der Destillation: C_2H_4, HCl, C_2H_5Cl, H_2O, einen Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ (Siedep.: 240°), C_7H_{14} (Siedep.: 90—100°), $C_{14}H_{26}$ (Siedep.: 240—260°), $C_{14}H_{22}$ (Siedep.: 320—330°) und $(C_7H_{10})_n$ (Rückstand bei 320°) (SCHIFF, *Z.* 1870, 74).

Oenantholammoniak $C_7H_{14}O.NH_3$ (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 343). *Darstellung.* 150 g wässriges Ammoniak (spec. Gew. = 0,89) werden allmählich und unter Abkühlen mit 80 g Oenanthol versetzt. Die abgeschiedene Oelschicht wird über H_2SO_4 getrocknet. — Trocknes NH_3 in wasserfreies Oenanthol geleitet scheidet öliges Hydrönanthamid (Triönanthylidendiamin) $(C_7H_{14})_3N_2$ ab, das über 400° unzersetzt siedet und sich nicht mit Säuren verbindet (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 367). Wird es anhaltend mit Wasser gekocht, so entsteht Triönanthoxaldin $C_{21}H_{41}NO$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130°: Tetrönanthoxaldin $C_{28}H_{53}NO$. Beides sind gelbe, in Wasser unlösliche Oele, die sich nicht mit Säuren verbinden (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 24).

Oenanthothialdin $C_{21}H_{43}NS_2$ (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 33). *Darstellung.* Reines Oenanthol wird mit concentrirtem, wässrigen, farblosen Schwefelammonium geschüttelt. — Farbloses Oel, spec. Gew. = 0,896 bei 24°. Unlöslich in Wasser. Einsäurige Base. — $C_{21}H_{43}NS_2.HCl$. Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln; löst sich nicht in Wasser.

Diisoamyldiönanthylidenamin $C_{24}H_{50}N_2 = (C_7H_{14})_2(C_5H_{11})_2N_2$ (SCHIFF, *A.* 140, 93). *Bildung.* Aus Isoamylamin und Oenanthol. — Nicht unzersetzt siedendes, gelbes Oel ohne basische Eigenschaften.

Blausaures Oenanthol (α-Oxycaprylsäurenitril) $C_7H_{14}O.CNH$. Siehe Säuren $C_8H_{16}O_3$.
Schüttelt man Oenanthol, das mit Ammoniakgas gesättigt ist, mit wässriger Blausäure, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, gebildet aus Amidocaprylonitril $C_8H_{16}N_2$ und Imidocaprylonitril $C_{16}H_{29}N_3$. Nur das erstere löst sich in verdünnter Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 111).

8. Isocaprinaldehyd $C_{10}H_{20}O$ (BORODIN, *J.* 1870, 680). *Bildung.* Bei der Oxydation von Isocaprinalkohol (S. 103). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 169° (cor.) bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,82783 bei 0°. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Verwandelt sich durch CrO_3 oder beim Schmelzen mit Kali in sogen. Isocaprinsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (*B.* 5, 481).

9. Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$. *Darstellung.* Durch Destillation eines Gemenges der Calcium- oder Barytumsalze von Laurinsäure und Ameisensäure im Vacuum (KRAFFT, *B.* 13, 1414). — Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen. Schmelzp.: 44,5; Siedep.: 142—143° bei 22 mm und 184—185° bei 100 mm.

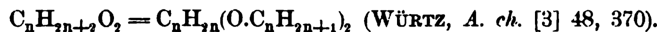
10. Myristinaldehyd $C_{14}H_{28}O$. *Darstellung.* Durch Destillation von myristinsaurem Baryum mit Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 13, 1415). — Schmelzp.: 52,5°; Siedep.: 168—169° bei 22 mm; 214—215° bei 100 mm.

11. Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$. *Darstellung.* Durch Destillation von Baryumpalmitat mit Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 13, 1416). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 192—193° bei 22 mm; 239—240° bei 100°. Wenig löslich in kaltem Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten; reducirt Silberlösung. Durch Oxydation von Cetylalkohol mit Chromsäuregemisch stellte FRIDAU (*A.* 83, 23) Palmitinaldehyd dar, der undeutlich krystallisirte und bei 46—47° schmolz (vgl. DOLLFUS, *A.* 131, 287). Es lösten von demselben 100 Thle.:

	Alkohol (84%)	Alkohol (98%)	Aether
bei 16°	0,23	0,64	16 Thle.
bei Siedehitze	4	12	—

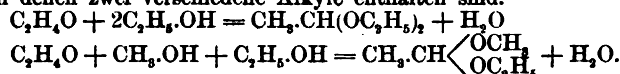
12. Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$. *Darstellung.* Durch Destillation von Baryumstearat mit Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 13, 1417). — Bläulich schillernde Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 63,5°. Siedep.: 212—213° bei 22°; 259—261° bei 100 mm.

XXVIII. Acetale



$C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(O.C_nH_{2n+1})_2$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 48, 370).

Die Aldehyde verbinden sich direkt mit Alkoholen, unter Wasseraustritt, zu Acetalen (GEUTHER, *A.* 126, 62). Diese Körper entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung von Aldehyden, indem letztere sich im Momente des Freiwerdens mit den Alkoholen vereinigen. Oxydirt man ein Gemisch zweier Alkohole, so erhält man gemischte Acetale, d. h. solche, in denen zwei verschiedene Alkyle enthalten sind.



$$C_2H_4O + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$$

$$C_2H_4O + CH_3.OH + C_2H_5.OH = CH_3.CH\left\langle{}^{OCH_3}_{OC_2H_5}\right. + H_2O.$$

Die Verbindung der Aldehyde mit Alkoholen wird sehr beschleunigt, wenn man dem Gemisch Eisessig hinzufügt.

Die Acetale sind flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten von großer Beständigkeit. Sie lösen sich schwer in Wasser und werden daraus durch $CaCl_2$ abgeschieden. Sie werden von wässrigen Alkalien, selbst bei Siedehitze, nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre zerfallen sie in Aldehyde (BEILSTEIN, *A.* 112, 239) und Essigester (WÜRTZ, *A.* 100, 116).

1. Methylendimethyläther (Methylal) $C_3H_8O_2 = CH_2(OCH_3)_2$ (MALAGUTI, *A.* 32, 55). — *Darstellung.* 2 Thle. Braunstein und 2 Thle. Holzgeist werden mit einem Gemisch von 3 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O destillirt (KANE, *A.* 19, 175). Man rektificirt das Destillat und behandelt das unter 60° Siedende mit Aetzkali. — Man leitet den Strom von 4 BUNSEN'schen Elementen durch ein Gemisch von 100 Thln. Holzgeist und 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (4 Thle. H_2O, 1 Thl. H_2SO_4) (RÉNARD, *A. ch.* [5] 17, 291). — Siedep.: 42°; spec. Gew. = 0,8551 bei 17°; = 0,8604 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 12). Löslich in 3 Vol. Wasser.

2. Aethylidendimethyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im rohen Holzgeist (5—10 g im Liter) (DANCER, *A.* 132, 240). — *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Holz- und Weingeist mit MnO_2 und H_2SO_4 (WÜRTZ). — *Darstellung.* 1 Vol. Aldehyd, 2 Vol. Holzgeist und ¼ Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (ALSBERG, *J.* 1864, 485). — Siedep.: 64,4°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0° (0,8674 bei 1°, ALSBERG), = 0,8590 bei 14°, = 0,8476 bei 25° (DANCER).

3. Aethylidenmethyläthyläther $C_5H_{12}O_2 = CH_3.CH{}^{OCH_3}_{OC_2H_5}$. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Holz- und Weingeist (WÜRTZ). — *Darstellung.* 20 Thle. Braunstein, 11 Thle. Weingeist, 9 Thle. Holzgeist, 30 Thle H_2SO_4 und 30 Thle. H_2O werden destillirt, bis 20 Thle. übergegangen sind. — Siedep.: 85°; spec. Gew. = 0,8535 bei 0°.

4. Aethylidenäthyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH{}^{OH}_{OC_2H_5}$ (RÉNARD, *B.* 8, 132). *Bildung.* Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Alkohol mit 5% verd. H_2SO_4 neben Aldehyd, Essigäther, Aethylformiat und Acetal. — Siedep.: 80—90°. Wird durch Chromsäure zu (2 Mol.) Essigsäure oxydirt. — JACOBSEN (*B.* 4, 215) erhielt einen gleich zusammengesetzten, aber schon unter 50° siedenden, Körper bei der Einwirkung von Wasser auf Monochloräther.

Monochloräthylidenäthyläther $CH_2Cl.CH{}^{OH}_{OC_2H_5}$. Siehe Aldehyd der Chloressigsäure.

5. Aethylidendiäthyläther (Acetal) $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5)_2$ (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A. ch.* [3] 56, 139). *Vorkommen.* Im durch Kohle filtrirten Rohspiritus (GEUTHER). — *Bildung.* Aus Monochloräther C_4H_7ClO und Natriumalkoholat. — *Darstellung.* Man destillirt 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. H_2SO_4 und 2 Thln. H_2O, bis 3 Thle. Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat wird rektificirt, mit $CaCl_2$ behandelt und wieder destillirt, bis der größere Theil übergegangen ist. Man scheidet aus dem Destillat das Acetal durch $CaCl_2$ ab und erhitzt es mit concentrirter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, um Aldehyd und Essigäther zu zerstören (WÜRTZ). — 1 Vol. Aldehyd, 3 Vol. Alkohol und ½ Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (GEUTHER). — Siedep.: 104°; spec. Gew. = 0,821 bei 22,4° (STAS, *A.* 64, 322). Siedep.: 103,7—104,3° bei 744,4 mm; spec. Gew. = 0,8314 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 26). Löslich in 18 Vol. Wasser bei 25°. In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Chlorcalcium scheidet es aus der alkoholischen Lösung erst auf Zusatz von Wasser ab. Reducirt nicht Silberlösung. CrO_3 oxydirt zu Essigsäure.

Substitutionsprodukte. Chlor bildet sofort Dichloracetal.

Monochloracetal $C_6H_{13}ClO_2 = CH_2Cl.CH.(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in kaltgehaltenen 80procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114); aus Dichloräther ($CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$) und Natriumalkoholat (LIEBEN, *A.* 146, 193) oder durch anhaltendes Kochen von Dichloräther mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohol (PATERNÒ, MAZZARRA, *B.* 6, 1202); aus (symmetrischem?) Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ und alkoholischem Natriumalkoholat bei 40—50° (KLIEN, *J.* 1876, 336). — Flüssig; Siedep.: 156,8°; spec. Gew. = 1,0418 bei 0°, = 1,026 bei 15° (KLIEN). Zersetzt sich beim Kochen mit Zinkpulver in C_2H_5Cl und Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 140—150° in Aethylglykolacetal $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ über. — Natrium erzeugt Vinyläthyläther, wahrscheinlich neben Aethylglykolacetal (WISLICENUS, *A.* 192, 106).

Dichloracetal $C_6H_{12}Cl_2O_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80procentigen Alkohol (LIEBEN); aus Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ und Natriumalkoholat (JACOBSEN, *B.* 4, 217) oder auf Acetal (PINNER, *B.* 5, 148). — *Darstellung.* Man behandelt 2 Thle. absoluten Alkohol und 2 Thle. H_2O mit 3 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. Braunstein, destillirt $^2/_3$ ab und leitet unter guter Kühlung, zuletzt im Sonnenlichte, Chlor ein, bis zur beginnenden Trübung. Man fällt mit 3—4 Vol. H_2O und fraktionirt. Daneben entstehen Mono- und Trichloracetal (KREY, *J.* 1876, 474). — Siedep.: 183—184° (PINNER, *A.* 179, 33); spec. Gew. = 1,1383 bei 14° (LIEBEN). Giebt beim Destilliren mit 4—6 Vol. conc. H_2SO_4 Dichloraldehyd (PATERNÒ, *A.* 149, 372; JACOBSEN), ebenso beim Erhitzen mit $1^1/_2$ Vol. HCl (spec. Gew. = 1,19) auf 150° (KREY). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein schön krystallisirter Körper $C_6H_5Cl_5O_3$, der bei 129° schmilzt (GRABOWSKY, *B.* 6, 1071). — PCl_5 erzeugt Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ (Siedep.: 167—168°) (KREY). — Zinkäthyl wirkt auf Dichloracetal nach der Gleichung: $2CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + ZnCl_2 + 2ZnO$ (PATERNÒ, *A.* 150, 134). — Natriumalkoholat erzeugt Glyoxalacetal $CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$ (PINNER, *B.* 5, 151). — Nach PINNER, (*A.* 179, 34) wird Dichloracetal durch conc. H_2SO_4 total zerstört und giebt mit conc. Salpetersäure nur Essigsäure, nicht Dichloressigsäure. Dies würde auf eine ganz andere Constitution hinweisen. Wahrscheinlich liegt hier ein Isomeriefall vor.

Trichloracetal $C_6H_{11}Cl_3O_2$. 1. Verbindung $CHCl_2.CCl(OC_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80procentigen Alkohol. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren (PATERNÒ, *A.* 150, 255). Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in caffeïnähnlichen, monoklinen Nadeln. Schmilzt bei 83° (KREY) und siedet nicht unzersetzt bei 230°. Giebt mit Schwefelsäure erhitzt Chloral (?). — 2. Verbindung $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Alkohol (von 75%); beim Behandeln von Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$ mit Chlor bei 80° (BYASSON, *Bl.* 32, 304). — Flüssig; Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,288. 1 Liter Wasser löst kaum 5 g. In jedem Verhältnisse löslich in Alkohol, Aether, Glycerin ... Beim Erhitzen für sich oder mit conc. Schwefelsäure wird wasserfreies Chloral gebildet. Alkalien wirken kaum ein. Offenbar ist mit diesem Körper identisch das Trichloracetal, welches WÜRTZ und FRAPOLLI (*J.* 1872, 438) bei anhaltendem Kochen von Tetrachloräther $CCl_3.CHCl(OC_2H_5)$ mit Alkohol erhielten. Für den auf diese Weise dargestellten flüssigen Körper beobachteten PATERNÒ, PISATI (*J.* 1872, 303) den Siedep.: 204,8° bei 758 mm und das spec. Gew. = 1,2813 bei 0°, = 1,2655 bei 15,2°, = 1,1617 bei 99,9°.

Pentachloracetal $C_6H_9Cl_5O_2 = CCl_3.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_3Cl_2}$ hat FRIEDEL (*B.* 8, 642) in den Rückständen der Chloralbereitung aufgefunden. Es ist eine bei 186—189° siedende Flüssigkeit, welche, mit festem Kali erhitzt, in HCl und ein Oel $C_6H_8Cl_4O_2 = CCl_2{:}C\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_3Cl_2}\right)$ (Siedep.: 153—159°) zerfällt. Schwefelsäure scheidet aus Pentachloracetal Chloral ab.

Monobromacetal $C_6H_{13}BrO_2 = CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$ (PINNER, *B.* 5, 149). *Bildung.* Aus Acetal und Brom; aus Dibromäther $CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$ und Natriumalkoholat (WISLICENUS, *A.* 192, 112). — Nicht unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160—180° entsteht Glykolacetal $CH_2(OH).CH(OC_2H_5)_2$, und mit conc. Natriumalkoholatlösung bei 160° Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$.

6. Aethylidendiisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3.CH(OC_5H_{11})_2$. *Bildung.* 1 Vol. Aldehyd und 5 Vol. Isoamylalkohol werden mit SO_2 gesättigt und dann mit 1 Vol. Eisessig auf 80° erwärmt. — Siedep.: 210,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8347 bei 15° (ALSBERG).

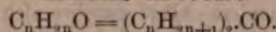
7. Amylidendimethyläther $C_7H_{16}O_2 = C_4H_9.CH(OCH_3)_2$ bildet sich, neben viel Diamylamyliden, aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 2,5 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure. — Siedep.: 124°; spec. Gew. = 0,852 bei 10° (ALSBERG).

8. Amylidendiäthyläther $C_9H_{20}O_2 = C_4H_9.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Essigsäure. — Siedep.: 158,2°; spec. Gew. = 0,835 bei 12° (ALSBERG).

9. Amylidendiisoamyläther $C_{15}H_{32}O_2 = C_4H_9.CH(OC_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 3 Vol. Isoamylalkohol und 1 Vol. Essigsäure. — Siedep.: 240—255°; spec. Gew. = 0,849 bei 7°. Entsteht auch bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Isovaleraldehyd (?) (ALSBERG).

10. Amylidenäthylisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = C_4H_9.CH{OC_2H_5 \atop OC_5H_{11}}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureäthylester (GREINER, *Z.* 1866, 465). — Siedep.: 200—210°; spec. Gew. = 0,875 bei 13°.

XXIX. Ketone



$C_nH_{2n}O = (C_nH_{2n+1})_2.CO$.

Wird das Hydroxyl der Säuren durch ein Alkoholradikal vertreten, so entstehen Ketone, d. h. Verbindungen von CO mit 2 Alkylen. Ist das Kohlenoxyd hierbei zweimal mit einem gleichen Alkyl verbunden, so hat man ein einfaches Keton, im entgegengesetzten Falle ein gemischtes Keton.

Die Ketone entstehen bei der trocknen Destillation der Calciumsalze: $(CH_3.CO.O)_2Ca = (CH_3)_2CO + CaCO_3$. Glüht man ein äquivalentes Gemisch verschiedener Kalksalze, so resultirt ein gemischtes Keton $(CH_3.COO)_2Ca + (C_2H_5.CO.O)_2Ca = 2CH_3.CO.C_2H_5 + 2CaCO_3$. Ist hierbei das eine Salz Calciumformiat ($[H.COO]_2Ca$), so entstehen Aldehyde, da in diesem Falle ein Wasserstoffatom, statt eines Alkyls, an das Kohlenoxyd tritt. — Bei der Destillation der Calciumsalze entstehen stets Nebenprodukte. So erhielt FITTIG (*A.* 110, 17) aus Calciumacetat, aufser C_3H_6O, noch die Homologen C_4H_8O (Siedep.: 76°), $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 90—95°) und Dumasin $C_5H_{10}O$. — LIMPRICHT (*A.* 108, 183) gewann aus Calciumbutyrat, aufser Butyron $C_7H_{14}O$, noch $C_8H_{16}O$ (Siedep.: 180°), $C_{11}H_{22}O$ (Siedep.: 222°) und FRIEDEL (*A.* 108, 122) bei der gleichen Reaktion aufserdem C_4H_8O (Siedep.: 95°), $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 111°) und $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 128°). Calciumvalerianat giebt bei der Destillation wesentlich Valeraldehyd und wenig Keton. Seit man in der rohen Essig- und Buttersäure höhere und niedere Homologe nachgewiesen hat, mögen diese Nebenprodukte zum Theil durch Verunreinigungen der Säuren entstanden sein und sind daher gemischte Ketone. Doch auch die Calciumsalze der reinen Säuren liefern beim Destilliren Nebenprodukte.

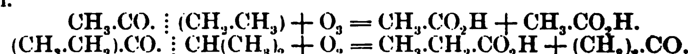
Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Ketone beruht auf der Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle (FREUND, *A.* 118, 1). $2C_nH_{2n+1}.COCl + Zn(C_nH_{2n+1})_2 = 2(C_nH_{2n+1})_2.CO + ZnCl_2$. Doch muss das Einwirkungsprodukt sofort mit Wasser zerlegt werden, weil sonst tertiäre Alkohole entstehen. Die Darstellung der Zinkalkyle kann dabei umgangen werden, wenn man Zinknatrium, Alkyljodür und Säureanhydrid benutzt (SAYTZEW, *Z.* 1870, 104).

Die Ketone entstehen ferner bei der Oxydation secundärer Alkohole $(C_nH_{2n+1})_2.CH(OH) + O = (C_nH_{2n+1})_2CO + H_2O$ und der tertiären Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$. — $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H + O = (C_3H_7)_2CO + CO_2 + H_2O$. — Die Ester der Ketoncarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ zerfallen beim Kochen mit Alkalien in Alkohol, CO_2 und Ketone. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_2H_5.OH + CO_2 + CH_3.CO.CH_3$ (GEUTHER). — Auch durch Erhitzen von Natriumalkoholaten, in Gegenwart von Salzen, in einem Strome von Kohlenoxyd können Ketone (gesättigte und ungesättigte) gebildet werden. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat und Natriumacetat werden die Ketone $C_9H_{18}O$ und $C_{15}H_{24}O$ (?) erhalten. Ebenso aus Natriumisoamylat und NaOH die Ketone $C_{14}H_{28}O$ und $C_{14}H_{26}O$; aus Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O$ (?) u. a. (GEUTHER, *A.* 202, 288).

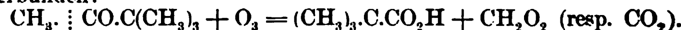
Die niederen Homologen der Ketone sind unzersetzt siedende, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die höheren Homologen (von $C_{13}H_{26}O$ an) sind fest und krystallisirbar. Die Ketone sind isomer mit den Aldehyden und haben viele Eigenschaften mit letzteren gemein. (Man kann die Ketone als Aldehyde betrachten, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Alkyl vertreten ist. Bei der Ameisensäure fällt der Aldehyd mit dem Keton zusammen.) Wie die Aldehyde verbinden sich viele Ketone mit Alkalidisulfiten zu schwerlöslichen Verbindungen, jedoch nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten (GRIMM, *A.* 157, 262). Diese Verbindungen zeigen ein den Aldehydverbindungen durchaus analoges Verhalten. Durch PCl_5 wird in den Ketonen der Sauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgewechselt. Durch Natriumamalgam (und Wasser) gehen die Ketone

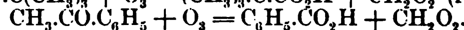
in secundäre Alkohole über. Hierbei entstehen aber zugleich tertiäre **Glykole** (PINAKONE) $2(C_nH_{2n+1})_2.CO + H_2 = (C_nH_{2n+1})_2.C(OH).C(OH).(C_nH_{2n+1})_2$. **Ammoniak** wirkt schwerer auf Ketone ein, als wie auf Aldehyde.

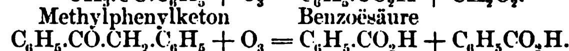
Sehr scharf unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Ketone reduciren n i c h t eine ammoniakalische Silberlösung. Chromsäurelösung wirkt zwar oxydirend ein, aber langsam und unter Bildung von Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül, als im angewandten Keton. (Man wendet am besten ein Gemisch von 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4 und 10 Thln. H_2O an.) Je gröſser das Molekulargewicht eines Ketons ist, um so schwieriger wirken Oxydationsmittel ein (HERCZ, *A.* 186, 270). — Im Allgemeinen verläuft die Reaktion so, dass das kohlenstoffärmere Alkyl beim CO bleibt, während das andere Alkyl in eine Säure mit gleichviel C-Atomen übergeht. $(C_5H_{11})CO(CH_3) + O_3 = C_5H_{10}O_2 + CH_2.CO_2H$. Doch hängt hier alles von der Constitution des Alkyls ab (POPOW, *A.* 161, 285). Sind die mit dem CO (Carbonyl) verbundenen C-Atome mit einer u n g l e i c h e n Anzahl von Wasserstoffatomen vereinigt (u n s y m m e t r i s c h e Ketone), so bleibt das H-reichere C-Atom beim Carbonyl. Das andere Alkyl oxydirt sich weiter: ist es ein p r i m ä r e s Alkyl, so geht es in die Säure mit gleichem C-Gehalt über. Ist das z w e i t e Alkyl ein s e c u n d ä r e s, so geht es zunächst in ein Keton über, das dann weiterer Oxydation unterliegen kann.


$$CH_3.CO. \vdots (CH_2.CH_3) + O_3 = CH_3.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$
$$(CH_3.CH_2).CO. \vdots CH(CH_3)_2 + O_2 = CH_3.CH_2.CO_2H + (CH_3)_2.CO.$$

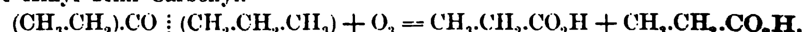
Ist das zweite Alkyl ein t e r t i ä r e s oder a r o m a t i s c h e s, so bleibt es s t e t s mit dem Carbonyl verbunden:


$$CH_3. \vdots CO.C(CH_3)_3 + O_3 = (CH_3)_3.C.CO_2H + CH_2O_2 \text{ (resp. } CO_2).$$


$$CH_3.CO.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_2O_2.$$


Methylphenylketon Benzoësäure
$$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + C_6H_5CO_2H.$$

Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Alkyle von gleicher Ordnung (primäre, secundäre) (s y m m e t r i s c h e Ketone), aber von ungleicher Länge sind, so bleibt das kürzere Alkyl beim Carbonyl.


$$(CH_3.CH_2).CO \vdots (CH_2.CH_2.CH_3) + O_3 = CH_3.CH_2.CO_2H + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

Sind die Alkyle von gleicher Ordnung und gleicher Länge, so bleibt natürlich eins beim Carbonyl:


$$(CH_3)_2.CH.CO.CH(CH_3)_2 + O_2 = (CH_3)_2.CH.CO_2H + (CH_3)_2CO.$$

Sind die Alkyle von gleicher Ordnung, gleichem C-Gehalt, aber verschiedener Constitution, so wird wahrscheinlich dasjenige Alkyl beim Carbonyl bleiben, in welchem das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom vom Carbonyl am weitesten entfernt ist (POPOW).
$\frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.CH_2 \vdots CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2 + O_3 = \frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.CO_2H + (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. Das Verhalten derjenigen Ketone, welche Methyl oder ein aromatisches Alkyl (z. B. Phenyl) enthalten, giebt ein Mittel ab, die Constitution der Fettsäuren festzustellen (POPOW, *A.* 162, 151). Es handele sich z. B. um die Erforschung der in der Valeriana-Wurzel enthaltenen Säure $C_5H_{10}O_2$. Man bindet dieselbe an Kalk und destillirt das Calciumsalz mit einer äquivalenten Menge Calciumbenzoat. $(C_4H_9.CO_2)_2Ca + (C_6H_5.CO_2)_2Ca = 2C_4H_9.CO.C_6H_5 + 2CaCO_3$. Das erhaltene, gemischte Keton wird mit Chromsäuregemisch oxydirt. Man erhält Benzoësäure und I s o b u t t e r s ä u r e, leicht kenntlich am charakteristischen Calciumsalze. Also ist $C_4H_9.CO.C_6H_5 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_6H_5$ und das in der Valeriansäure enthaltene Radikal C_4H_9 I s o b u t y l.

Beim Behandeln von Ketonen mit concentrirter Salpetersäure entstehen Dinitroderivate der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. P r o p i o n $(C_2H_5)_2CO$ liefert Dinitroäthan, B u t y r o n $(C_3H_7)_2CO$ — Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$ (CHANCEL, *Bl.* 31, 503).

1. Dimethylketon (Aceton) $C_3H_6O = CH_3.CO.CH_3$. *Vorkommen.* Im Harn bei Diabetes mellitus (Acetonurie) (PETTERS, KAULICH, BETZ, *J.* 1861, 805) neben Weingeist (MARKOWNIKOW, *Ж.* 8, 14; *A.* 182, 362). — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Holzes (daher im rohen Holzgeist) und der Citronensäure; bei der Oxydation der Citronensäure mit Uebermangansäure (PÉAN, *J.* 1858, 585); bei der Destillation von Zucker oder Gummi mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15, 279). Aus β-Monobrompropylen $CH_3.CBr:CH_2$ mit HgO und Essigsäure bei 100° (LINNEMANN, *A.* 138, 125), oder aus β-Brompropylen und 20 Vol. H_2O bei 190°; aus Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und 6 Vol. H_2O bei 180°. Propylenchlorid mit 20 Vol. H_2O auf 210° erhitzt, giebt Aceton und Propionaldehyd (LINNEMANN, *A.* 161, 58). — β-Chlorpropylen $CH_3:CCl.CH_3$ wird von conc. H_2SO_4 unter Entwickelung von HCl absorbirt. Destillirt man das Produkt mit Wasser,

so geht Aceton über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 365). Aceton entsteht, neben Mesitylen, beim Destilliren der Lösung von Allylen $CH_3.C:CH$ in conc. H_2SO_4 mit Wasser (SCHROHE, *B.* 8, 367); aus Chloracetyl und Zinkmethyl (FREUND). — *Darstellung.* Durch Destillation von Barymacetat; Calciumacetat muss höher erhitzt werden und liefert daher Nebenprodukte. — Vom Holzgeist trennt man das Aceton durch Destilliren über $CaCl_2$ oder besser durch Darstellung von Acetonnatriumdisulfit. Man kann auch den Holzgeist an eine Säure (Oxalsäure, Benzoësäure) binden. Chamäleonlösung ist in der Kälte ohne Wirkung auf Aceton und kann daher zur Reinigung des Acetons benutzt werden (PÉAN). Rohes, säurehaltiges Aceton wird mit Pottaschelösung geschüttelt, nöthigenfalls filtrirt, destillirt und über $CaCl_2$ entwässert. — Pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 56,3° (REGNAULT), 56,53° (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 212); spec. Gew. = 0,8144 bei 0°; = 0,79945 bei 13,9° (KOPP, *A.* 64, 214); = 0,81858 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Ueberleiten über glühenden Aetzkalk entstehen Ameisen- und Essigsäure. Dieselben Produkte erzeugt sehr leicht ein Gemenge von Ag_2O und Wasser bei 100° (LINNEMANN). Mit stark erhitztem $ZnCl_2$ in Berührung, entstehen Gase (wenig C_2H_4, C_3H_6 ...), kein Mesitylen, aber Hexamethylbenzol (GREENE, *Bl.* 32, 422). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Wasserstoff, CO,C_3H_6 und etwas Acetylen (JAHN, *M.* 1, 691). Chromsäure (oder $KMnO_4$ — HERCZ, *A.* 186, 259) oxydirt zu Essigsäure und Ameisensäure (resp. CO_2). PCl_5 erzeugt β-Propylenchlorid $CH_3.CCl_2.CH_3$ und β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$. Ebenso wirkt PCl_3Br_2 unter Bildung von β-$CH_3.CBr_2.CH_3$. — Beim Destilliren von Aceton mit Chlorkalk entsteht Chloroform.

Verbindungen des Acetons. Aceton-Quecksilberoxyd $2C_3H_6O.3HgO$. *Bildung.* Man versetzt Aceton mit Sublimat und schwacher Kalilösung, dialysirt die filtrirte Flüssigkeit und fällt die im Dialysator zurückbleibende Lösung mit Essigsäure (REYNOLDS, *Z.* 1871, 254). — Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen harzig wird. Die Lösung des Körpers gelatinirt auch beim Erhitzen oder Stehen.

Acechlorplatin $C_6H_{10}O.PtCl_2$ erhielt ZEISE (*A.* 33, 29) in gelben Krystallen beim Behandeln von Aceton mit Platinchlorid. (Ist vielleicht eine Verbindung des Mesityloxydes).

Borsäure-Aceton $C_3H_6O(BHO)_2$. *Bildung.* Entsteht neben Fluorborsäure-Aceton und Kohlenwasserstoffen (C_9H_{14} [?], Siedep.: 162—165° und C_9H_{18} [?], Siedep.: 130°) beim Sättigen von Aceton mit Fluorborgas und Destilliren des Produktes (LANDOLPH, *B.* 12, 1582). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 50°. Raucht stark an feuchter Luft. Brennt mit grüner Flamme. Zerfällt mit Wasser sofort unter Abscheidung von Borsäure.

α-Fluorborsäure-Aceton $C_3H_6O.H_3Fl_3B_4O_4$. *Bildung.* Aus BFl_3 und Aceton (LANDOLPH). — Siedep.: 120—122°. Bleibt im Kältegemisch flüssig. Verhält sich wie Borsäure-Aceton.

β-Fluorborsäure-Aceton $C_3H_6O.H_3Fl_3B_4O_4$. *Bildung.* Aus BFl_3 und Aceton (LANDOLPH). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 90—92°. Verhält sich gegen Wasser u. s. w. wie Borsäure-Aceton.

Aceton und Alkalidisulfite (LIMPRICHT, *A.* 93, 238). $C_3H_6O.NH_4.HSO_3$. Blättchen (STÄDELER, *A.* 111, 307). — $C_3H_6O.NaHSO_3$. *Darstellung.* Man schüttelt Aceton mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit. — Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. Entwickelt beim Kochen mit Sodalösung Aceton. — $C_3H_6O.KHSO_3$.

Acetonsulfonsäure $C_3H_6SO_4 = CH_3.CO.CH_2.HSO_3$. *Bildung.* Aus Chloraceton und K_2SO_3 (BENDER, *Z.* 1870, 162). — Syrup; wird von verdünnten Mineralsäuren in der Wärme nicht angegriffen. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht krystallisirtes Cyanaceton.

Salze: BENDER, *B.* 4, 517. Die Salze sind in verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. — $K.C_3H_5SO_4$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen. Schmelzp.: 140°. — $Cu\bar{A}_2 + {}^4/_3H_2O$. Bläulichgrüne Blättchen.

Eine Säure $C_3H_6SO_4$ entsteht auch bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Citronensäure (WILDE, *A.* 127, 174).

Acetonphosphorige Säure $C_3H_6O.HPO_2$. *Bildung.* Bleibt bei der Destillation von Aceton mit Jod und Phosphor zurück (MULDER, *J.* 1864, 329). — $Ba(C_3H_6PO_3)_2$. Amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Durch 24stündiges Kochen von Aceton mit Phosphor erhielt ZEISE (*A.* 43, 67) drei phosphorhaltige, amorphe Säuren von unbekannter Zusammensetzung.

Ammoniakabkömmlinge des Acetons. Ammoniak verbindet sich, schon in der Kälte, mit Aceton unter Abscheidung von Wasser. Viel rascher erfolgt die Vereinigung

bei 100°. Man erhält dabei Basen: Diacetonamin $C_6H_{13}NO$, Triacetonamin $C_9H_{17}NO$ u. a. — Mit Methylamin verbindet sich Aceton zu Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO$ u. a. Basen; mit Dimethylamin entsteht nur Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO$.

Diacetonamin $C_6H_{13}NO = NH_2.C(CH_3)_2(CH_2.CO.CH_3)$. *Darstellung.* Mit NH_3 gesättigtes Aceton wird nach 3—4 Wochen auf die zur Bildung von saurem Salz nöthige Menge pulverisirter Oxalsäure und einer dem Aceton gleichen Menge Alkohol (HEINTZ, *A.* 189, 214) gegossen. Man vermeidet hierbei Erwärmung und destillirt, ohne zu filtriren, bis das Thermometer auf 77° steht. Nun wird kochendheifs filtrirt: Ammoniumoxalat bleibt unlöslich zurück und aus dem Filtrat krystallisirt das Dioxalat des Diacetonamins. In der Mutterlauge bleibt noch etwas desselben Salzes sowie andere Basen (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* 7, 1384). — Durch zum Sieden erhitztes Aceton wird Ammoniakgas geleitet. Die Gase passiren ein auf 100° erwärmtes Rohr und werden dann condensirt. Das Destillat neutralisirt man mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, filtrirt das gefällte Ammoniumsulfat ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, nachdem das Aceton vorher abdestillirt ist. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisirt Diacetonaminsulfat (HEINTZ, *A.* 174, 154).

Das freie Diacetonamin kann aus den Salzen durch Zusatz von conc. Natronlauge und Schütteln mit Aether gewonnen werden. Es ist eine stark alkalisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin wenig löslich, in der Kälte mehr wie in der Wärme. Beim Destilliren zerfällt es zum gröfsten Theile in NH_3 und Mesityloxyd $C_6H_{10}O$. Umgekehrt verbindet sich Mesityloxyd sehr leicht mit NH_3 zu Diacetonamin: $C_6H_{10}O + NH_3 = C_6H_{13}NO$. Die Salze des Diacetonamins zerfallen beim Behandeln mit Kaliumnitrit in Mesityloxyd und Diacetonalkohol $C_6H_{12}O_2$. — Bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Trioxymethylen, Amidodimethylpropionsäure $C_5H_{11}NO_2$ und wenig Amidodimethylessigsäure (HEINTZ, *A.* 198, 45).

$C_6H_{13}NO.HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen. In Alkohol leicht löslich. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Salmiak und Mesityloxyd (HEINTZ, *A.* 175, 252). — $(C_6H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen, in kochendem Alkohol ziemlich löslich, leicht in Wasser. Die mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzte Lösung des Salzes in kochendem, absoluten Alkohol zersetzt sich an der Sonne. Aether fällt dann ein Salz $2(C_6H_{13}NO.HCl).PtCl_2$, welches aus absolutem Alkohol in rothen Krystallen anschiefst. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_6H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Krystallen. Es ist in Alkohol sehr leicht und in Wasser noch löslicher. — Dioxalat $C_6H_{13}NO.C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Kochender Alkohol löst es ziemlich leicht, beim Erkalten scheidet sich das Salz fast vollständig aus. — Das neutrale Oxalat $(C_6H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$ krystallisirt in monoklinen Tafeln. Es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kochendem Alkohol schwerer als das saure Salz. — Das Pikrat $C_6H_{13}NO.C_6H_3(NO_2)_3O.H_2O$ bildet goldgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Carbylodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O = C_6H_{13}NO.HCN$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht, neben wenig Amidodimethylessigsäure $(NH_2)C(CH_3)_2.CO_2H$ und dem isomeren Salz des Nitrilodiacetonamins, beim 10stündigen Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Diacetonamin in wässriger Blausäure auf 120° (HEINTZ, *A.* 189, 231; 192, 340). — Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. Löst sich schwer in Alkohol unter Zersetzung und Abscheidung von Blausäure. Zerfällt beim Kochen mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl und Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$.

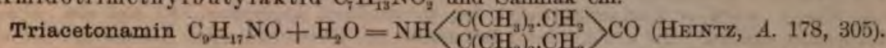
Nitrilodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O$. *Bildung.* Siehe Carbylodiacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 342). — Die freie Base krystallisirt. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Aether und zieht CO_2 aus der Luft an. Von der isomeren Base unterscheidet sie sich dadurch, dass sie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100—110° unverändert bleibt. Beim Kochen mit Baryt entstehen aber NH_3 und Amidotrimethylbutylaktid, resp. Amidotrimethyloxybuttersäure. — $(C_7H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe rhombische Prismen. Schwer löslich in Wasser. — Oxalat $(C_7H_{14}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diacetonalkamin $C_6H_{15}NO = NH_2.C(CH_3)_2.(CH_2.CH[OH].CH_3)$ (HEINTZ, *A.* 183, 290). *Bildung.* Bei der Reduktion von Diacetonamin. — *Darstellung.* Salzsaures Diacetonamin wird in mit wässrigem Ammoniak verdünntem Alkohol gelöst und allmählich Natriumamalgam zugesetzt. Man neutralisirt mit HCl, verdunstet im Wasserbade und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet, das salzsaure Salz mit conc. Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Diacetonalkamin ist eine schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Siedep.: 174—175°. Zieht an der Luft CO_2 an, bildet

mit Salzsäure Nebel. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — $(C_6H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, trikline Krystalle, in heifsem Wasser leicht löslich.

Blausäurediacetonamin $C_6H_{13}NO.HCN$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $(C_6H_{13}NO.HCN).HCl$ dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Diacetonamin mit Blausäure auf 120° (HEINTZ, *A.* 189, 231). — Es bildet rhombische Prismen, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen, unter Zersetzung und Abscheidung von HCN. — Beim Kochen mit conc. Salzsäure tritt Spaltung in Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$ und Salmiak ein.



Triacetonamin $C_9H_{17}NO + H_2O = NH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH_2\\C(CH_3)_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CO$ (HEINTZ, *A.* 178, 305). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Aceton mit einer Lösung von Diacetonamin: $C_6H_{13}NO + C_3H_6O = C_9H_{17}NO + H_2O$. — *Darstellung.* Man leitet NH_3 durch siedendes Aceton (wie S. 244) und vermischt den Rückstand im Siedegefäfs mit Alkohol und Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Der Niederschlag wird abgesogen, in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet bis zur Ausscheidung von viel Salz (oxalsaures Triacetonamin), das man heifs abfiltrirt. Die Mutterlauge versetzt man mit halb so viel Oxalsäure, als ursprünglich angewendet war, verdampft zur Trockne, wäscht mit kaltem, absoluten Alkohol und kocht dann mit absolutem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Triacetonaminsalz; aus der filtrirten, heifsen Lösung krystallisirt saures, oxalsaures Diacetonamin. Das aus Wasser umkrystallisirte oxalsaure Triacetonaminsalz hält noch etwas einer isomeren Base. Man zerlegt das Salz mit Aetzkali und schüttelt mit Aether. Das Triacetonamin krystallisirt aus dem Aether zunächst aus, Isotriacetonamin bleibt in der Lösung.

Triacetonamin krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit einem Molekül Wasser in grofsen quadratischen Tafeln. Aus trocknem Aether krystallisirt es wasserfrei in Nadeln. Es riecht schwach ammoniakalisch, campherartig, löst sich leicht in Wasser und Aether. Reagirt schwach alkalisch. Schmilzt wasserhaltig bei 58°, wasserfrei bei 39,6°. Bei rascher Destillation kann es unzersetzt verflüchtigt werden. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4$ (HEINTZ, *A.* 198, 69). Bei der Einwirkung von Jodäthyl entstehen Aethyl-, Di-, Triäthylamin, $N(C_2H_5)_4J$, Dehydrotriacetonamin u. s. w., aber kein äthylirtes Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 201, 100). — $C_9H_{17}NO.HCl$. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in Prismen. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in goldgelben Nadeln. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das Platinsalz des Diacetonamins. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 9,57 Thle. des wasserfreien Triacetonamindoppelsalzes (HEINTZ, *A.* 178, 331). Wenig löslich in kochendem Alkohol, mehr auf Zusatz von etwas rauchender Salzsäure. Aus dieser Lösung schiefsen gelbe, schiefrhombische Prismen des wasserfreien Salzes an. Bleibt die salzsaure Alkohollösung an der Sonne stehen, so krystallisirt das Salz $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$ in rothen Nadeln oder in fast schwarzen, schiefrhombischen Prismen. Es ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber darin auf Zusatz von Salzsäure. In Wasser ist es bedeutend schwerer löslich, als das $PtCl_4$-Salz (HEINTZ, *A.* 174, 144). — $(C_9H_{17}NO)_2.H_2CrO_4$. Kleine, hellgelbe Krystalle, geht beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in das saure Salz über. — $(C_9H_{17}NO)_2.H_2Cr_2.O_7$. Orangerothe Prismen, in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz (HEINTZ, *A.* 198, 87). — Das neutrale oxalsaure Salz $(C_9H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich, in Nadeln. In heifsem Wasser ist es nicht viel löslicher (Unterschied von oxalsaurem Diacetonamin). Selbst in kochendem Alkohol schwer löslich. — Das saure oxalsaure Salz $C_9H_{17}NO.C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser in triklinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser und in wenig verdünntem, kalten Alkohol, schwer in starkem Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt es in neutrales Salz und freie Oxalsäure.

Beim Erhitzen von Triacetonamin mit 8—10 Vol. Salzsäure (1,17) auf 130° entstehen Diacetonamin und NH_3; mit rauchender Salzsäure und bei 160° erhält man Dehydropentacetonamin $C_{15}H_{23}N$, eine ölige, einsäurige Base, deren salzsaures Salz ein in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver darstellt (HEINTZ, *A.* 181, 70).

Nitrosotriacetonamin $C_9H_{16}(NO)NO$ (HEINTZ, *A.* 185, 1; 187, 233). Triacetonamin verhält sich wie eine Imidbase. Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Triacetonamin mit Kaliumnitrit auf 85°, so scheidet sich öliges Nitrosotriacetonamin ab, das beim Erkalten erstarrt. Man löst es in wenig Alkohol bei 50° und vermischt mit Wasser, wobei es in langen Nadeln krystallisirt. — Schmelzp.: 72—73°; spec. Gew. = 1,14. In Alkohol sehr leicht löslich. Neutral. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entstehen Triacetonamin und kleine Mengen einer Base $C_9H_{18}N_2O$ u. s. w. Zerfällt mit starker Natronlauge glatt in Stickstoff und krystallisirtes Phoron. $C_9H_{16}(NO)NO = C_9H_{14}O + N_2 + H_2O$.

Triacetonalkamin $C_9H_{19}NO$ (HEINTZ, *A.* 183, 303). Lässt man Natriumamalgam auf eine Lösung von Triacetonamin in wässrigen Alkohol einwirken, so erhält man Triacetonalkamin und wenig Pseudotriacetonalkamin. Die alkalische Lösung wird mit

Salzsäure neutralisirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Natronlauge versetzt. Man schüttelt mit Aether: Triacetonalkamin löst sich, während die Pseudobase ungelöst zurückbleibt.

Triacetonalkamin krystallisirt aus Aether in rhombischen oder sechseckigen Tafeln. Reichlich löslich in kochendem Wasser; in concentrirtem Ammoniak weniger als in Wasser. Schmelzp.: 128,5°. Sublimirt. Absorbirt keine Kohlensäure und bildet mit HCl keine Nebel. — Das salzsaure Salz ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln oder quadratischen Tafeln. Das Platindoppelsalz $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in traubigen Aggregaten. Es löst sich selbst in kochendem Alkohol sehr wenig. Beim Behandeln mit HCl enthaltendem Alkohol zerfällt es in $PtCl_4$ und das salzsaure Salz. — Ein Doppelsalz mit Triacetonamin $(C_9H_{19}NO.HCl + C_9H_{17}NO.HCl).PtCl_4$ erhielt HEINTZ (*A.* 183, 317) in rhombischen Tafeln, als eine ungenügend reducirte Lösung von Triacetonamin mit $PtCl_4$ gefällt wurde. Das Salz konnte auch aus seinen Componenten zusammengesetzt werden.

Pseudotriacetonalkamin $C_9H_{19}NO$ ist in Wasser und Aether sehr schwer löslich. Krystallisirt. Schmelzp.: 180°; sublimirbar. — $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$, rhombische Krystalle.

Triacetondiamin $C_9H_{20}N_2O = [NH_2.C(CH_3)_2.CH_2]_2.CO$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf Aceton, in etwas gröfserer, wenn ein Gemenge von 1 Thl. CS_2, 1 Thl. Aceton und 2 Thle. concentrirtem wässrigen Ammoniak 4 Wochen stehen bleibt (HEINTZ, *A.* 203, 336). Zur Isolirung des Triacetondiamins benutzt man die Unlöslichkeit seines sauren Oxalates in Alkohol. In Wasser ist dieses Salz löslicher als Ammoniumoxalat. Ist dem Triacetondiaminsalz nur wenig Ammoniaksalz beigemengt, so lässt sich Letzteres durch partielles Fällen mit $PtCl_4$ fortschaffen. — Dickflüssig. In Aether nicht ganz leicht löslich; löslich in Wasser. Zweisäurige Base. Das salzsaure Salz zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_4Cl und salzsaures Triacetonamin. — $C_9H_{20}N_2O.2HCl$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten aus Wasser in grofsen Prismen. Wenig löslich in absolutem Alkohol; — $C_9H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, unlöslich in Alkohol. — Oxalat $C_9H_{20}N_2O.C_2H_2O_4$. Flache Nadeln. Fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol; in Wasser viel leichter als das Bioxalat. Bioxalat $C_9H_{20}N_2O.\ 2C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen (aus Wasser). Reichlich löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Vinyldiacetonamin $C_8H_{15}NO = \begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH_2.CO\\NH.C(CH_3)_2\end{matrix}\!>CH_2$ (?) (HEINTZ, *A.* 178, 326; 189, 214; 191, 122). *Bildung:* Entsteht, neben Triacetonamin, beim Behandeln von Aceton mit NH_3, in Gegenwart von Aldehyd. — *Darstellung:* Man kocht 60 Stunden lang 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin mit 12 Thln. Alkohol und 10 Thln. Aldehyd. Hierdurch wird das oxalsaure Salz gefällt. — Die freie Base ist flüssig, siedet bei 199—200°. Erstarrt bei —15° krystallinisch und schmilzt dann bei + 27°. Zerfliefst schnell an der Luft. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Flache, kurze Prismen. — $(C_8H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — $(C_8H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Alkohol; — $(C_8H_{15}NO)_4.(C_2H_2O_4)_3$. — Platindoppelsalz mit Triacetonamin: $(C_8H_{15}NO.HCl + C_9H_{17}NOHCl).PtCl_4 + 2H_2O$. 100 Thl. H_2O lösen bei 14° 8,65 Thle. des wasserfreien Salzes.

Dehydrodiacetonamin $C_6H_{11}N$ (?) (HEINTZ, *A.* 183, 283) ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins enthalten und geht bei der Destillation derselben mit Alkali über. Das Platindoppelsalz bildet blättrige, in kaltem Wasser äufserst schwer lösliche Krystalle.

Dehydrotriacetonamin $C_9H_{15}N$ (HEINTZ, *A.* 174, 166; 183, 276) bildet sich neben Di- und Triacetonamin. Wird die Mutterlauge von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins mit Natronlauge destillirt, so gehen Mesityloxyd, Dehydrodi- und -triacetonamin über. Nur die beiden Letzteren lösen sich in verdünnter HCl. Man fällt mit $PtCl_4$ und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Das Platindoppelsalz $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in schief rhombischen Prismen. Die freie Base ist ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedep.: 158°. Die Base, sowie ihre Salze, bräunen sich sehr rasch an der Luft durch Oxydation.

Dehydropentacetonamin $C_{15}H_{23}N$ entsteht aus Triacetonamin und rauchender HCl bei 160° (S. 246).

Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Bei zweimonatlichem Stehen von mit Methylamin gesättigten Aceton neben anderen Basen, deren Platindoppelsalze amorph und in Wasser wenig löslich sind (GÖTSCHMANN, *A.* 197, 38). — *Darstellung.* Das Gemenge von Aceton und Methylamin wird mit alkoholischer Oxal-

säurelösung gefällt, der Niederschlag der Bioxalate mit Aether-Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit $PtCl_4$ im Vacuum verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit Aether-Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächst Methylamindoppelsalz (in sehr feinen Blättchen) ab und dann (beim langsamen Verdunsten) das Methyldiacetonaminsalz in großen Prismen. — Die freie Base ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Methylamin und Mesityloxyd.

Das salzsaure Salz ist sehr zerfließlich. — $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Große, hellrothe, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,5 Thle. Kaum löslich in starkem Alkohol; — $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_2$. Entsteht neben dem Platinchloriddoppelsalz bei dessen Darstellung. Tiefrothe Krystalle. — $C_7H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt in kochendem Wasser. — Das Nitrat und Sulfat sind syrupartig. — Neutrales Oxalat $(C_7H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Undeutliche, sehr zerfließliche Krystalle, äußerst schwer löslich in absolutem Alkohol; — Bioxalat $C_7H_{15}NO.C_2H_2O_4$. Kleine Prismen. Etwas löslich in absolutem Alkohol.

Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von mit Dimethylamin gesättigtem Aceton (GÖTSCHMANN, *A.* 197, 27). — *Darstellung.* Man fällt die Lösung mit alkoholischem Platinchlorid, zerlegt den Niederschlag durch H_2S und giebt zur Lösung (die berechnete Menge) Goldchlorid. Hierdurch fällt nur Dimethyldiacetonamindoppelsalz aus. — Die freie Base zerfällt sofort in Mesityloxyd und Dimethylamin.

Das salzsaure Salz krystallisirt sehr schwer und ist sehr zerfließlich. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe Täfelchen. Löslich in 19 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in Aether und in starkem Alkohol; — $C_8H_{17}NO.HCl + NH(CH_3)_2.HCl + PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 4,2 Thle; unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$ Lange, goldgelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,68 Thle. Beim Erwärmen oder längeren Stehen der wässrigen Lösung scheidet sich Gold aus. — Das Nitrat ist sehr zerfließlich und unlöslich in absolutem Alkohol. — Das Sulfat krystallisirt kaum. — Bioxalat $C_8H_{17}NO.C_2H_2O_4$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether.

Aethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Durch sechsstündiges Erhitzen von mit Aethylamingas gesättigtem Aceton auf 80°. $2C_3H_6O + C_2H_5.NH_2 = C_8H_{17}NO + H_2O$ (EPPINGER, *A.* 204, 51). — Man fällt das Rohprodukt mit alkoholischer Platinchloridlösung, wäscht den Niederschlag mit einem Gemisch aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol und entfernt durch Behandeln mit heißem Wasser das leichter lösliche Aethylaminplatinsalz. Eine höher condensirte Acetonbase bildet sich nicht. Lässt man Aethylamin längere Zeit bei 80° auf Aceton einwirken, so wird das Aethylacetondiamin zerstört unter Rückbildung von Aethylamin. Das freie Aethyldiacetonamin ist höchst unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aethylamin und Mesityloxyd. $C_8H_{17}NO = C_2H_5NH_2 + C_6H_{10}O$.

$C_8H_{17}NO.HCl$. Sehr hygroskopische, kleine Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt bei 100—105° in Mesityloxyd und salzsaures Aethylamin. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe, längliche, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,14 Thle. Salz. Unlöslich in kochendem Alkohol und Aether, löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Wird diese Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheidet sich das Salz $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$ in großen schwarzbraunen Prismen ab, die im durchfallenden Lichte kirschroth sind. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 6,62 Thle. des Salzes; es ist unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 2,48 Thle. Salz. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. Schmilzt in Wasser von über 70°. — $(C_8H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln, wenig löslich in Wasser. — Oxalat $(C_8H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; — Bioxalat $C_8H_{17}NO.C_2H_2O_4$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{17}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blassgelbe Prismen; löst sich nicht schwer in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether.

Diäthylamin vermag sich nicht mit Aceton zu verbinden (EPPINGER).

Acetonin $C_9H_{18}N_2$ (MULDER, *A.* 168, 228). Bleibt ein Gemenge von 1 Vol. Aceton, 1 Vol. CS_2 und 2 Vol. Ammoniak 10—12 Tage stehen (HLASIWETZ, *A.* 76, 294), so erhält man gelbe Krystalle von thiokohlensaurem Acetonin $C_9H_{18}N_2.H_2CS_3$ („Carbothiacetonin"). Dasselbe Salz entsteht aus thiokohlensaurem Ammoniak $(NH_4)_2CS_3$ und Aceton. $3C_3H_6O + (NH_4)_2CS_3 = C_{10}H_{20}N_2S_3 + 3H_2O$. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und wenig beständig. Sie entwickeln schon beim Kochen mit Alkohol H_2S, CO_2 und NH_3. Durch Behandeln mit Säuren resultiren beständigere Salze. — $C_9H_{18}N_2.2HCl + H_2O$. Zerfließliche Prismen. — $C_9H_{18}N_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen. Das thiocarbaminsaure Salz $C_9H_{18}N_2.(CH_3NS_2)_2$ (= thiocarbaminsaures Diacetonamin?) entsteht beim Uebergießen von 30 g $NH_2.CS_2.NH_4$ mit 60 g Aceton in gelblichen, unbeständigen, in Wasser löslichen Krystallen. Das freie Acetonin ist eine sehr unbeständige, alkalisch

reagirende, gelbe Flüssigkeit. HEINTZ (*A.* 201, 102) erhielt bei Wiederholung von MULDER's Versuchen nur Diacetonamin, neben Triacetonamin, einer sehr geringen Menge Triacetondiamin und einer schwefelhaltigen Base.

Thiacetonin $C_9H_{19}NS_2$ (?) (STÄDELER, *A.* 111, 311). *Bildung.* Aceton wird abwechselnd mit NH_3 und mit H_2S gesättigt. Es entstehen mehrere Verbindungen, von denen das Thiacetonin krystallisirt. Es ist leicht löslich in Alkohol und bildet mit Säuren krystallisirende Salze. $3C_3H_6O + NH_3 + 2H_2O = C_9H_{19}NS_2 + 3H_2O$ (?).

Schwefelhaltige Acetonbase (HEINTZ, *A.* 203, 236). Gelegentlich der Darstellung von Triacetondiamin (aus Aceton, NH_3 und CS_2) schied die vom Bioxalat dieser Base abfiltrirte alkoholische Lösung beim Abkühlen einen krystallisirten Körper $C_8H_{13}N_2SO_4$, das äthyloxalsaure Salz einer schwefelhaltigen Base, ab. Dieser Körper löste sich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren lieferte er Oxalsäure. Die freie Base war sehr unbeständig; sie zersetzte sich unter Bildung einer anderen Base $C_3H_8N_2S$, deren Platinsalz $(C_3H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ gelbe, mikroskopische Krystalle bildete.

Blausäureaceton $C_3H_6O.CNH$ (URECH, *A.* 164, 255). Aceton verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit wasserfreier Blausäure zu einer bei 120° siedenden Flüssigkeit, welche mit Silberlösung in AgCy und Aceton zerfällt. Nach monatelangem Stehen geht die Verbindung in das isomere Nitril der Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2.C(OH).CN$ über.

Diacetoncyanhydrin $C_7H_{13}NO_2$ entsteht, wenn 1 Mol. KCy mit 2 Mol. Aceton übergossen und 1 Mol. rauchende HCl langsam zugetropft wird. Man schüttelt mit Aether aus. $2C_3H_6O + KCN + HCl = (CH_3)_2.C(OH).O.C(CH_3)_2CN + KCl$ (URECH). — Es ist in H_2O und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken Prismen. Sublimirt in Nadeln; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in NH_4Cl, Aceton und Oxyisobuttersäure. Verbindet sich mit $CaCl_2$ zu $C_7H_{13}NO_2.CaCl_2 + 5H_2O$.

Lässt man Salzsäure auf ein Gemisch von KCy, KCyO und Aceton einwirken, so entsteht Acetonylharnstoff $C_5H_8N_2O_2$.

Chloracetulminsäure $C_7H_{11}ClO_2$ (HARDY, *J.* 1863, 330). *Bildung.* Aus Aceton, Chloroform und Natrium. — Braune, klebrige Masse. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Acetulminsäure $C_7H_{12}O_2$ und Dioxyacetulminsäure $C_7H_{12}O_4$.

Substitutionsprodukte des Acetons. Chlorderivate: BISCHOFF, *B.* 5, 863, 963; 8, 1329.

Monochloraceton $C_3H_5ClO = CH_3.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (RICHE, *A.* 112, 321); aus Aceton und HClO (MULDER); beim Einleiten von Chlor (2 Atome) in gut gekühltes Aceton (MULDER, *B.* 5, 1009); durch Lösen von α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$ in conc. Schwefelsäure und Destilliren der Lösung mit Wasser (HENRY, *B.* 5, 190). Aus Brompropylen C_3H_5Br oder Chlorpropylen mit HgO und ClHO (LINNEMANN, *A.* 138, 122). — Bei 119° siedende Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizenden Geruche. Spec. Gew. = 1,162 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 134, 171). Färbt sich mit überschüssiger Pottasche carminroth. Wird durch Zn und HCl zu Aceton reducirt. Feuchtes Silberoxyd oxydirt es zu Glykol-, Essig- und Ameisensäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu schön krystallisirtem $C_3H_5ClO.NaHSO_3$ (BARBAGLIA, *B.* 6, 320). Kaliumsulfit bildet Acetonsulfonsäure (GLUTZ) und Kaliumacetat den Essigsäureester des Brenztraubenalkohols. — Mit alkoholischer Rhodanammoniumlösung erhält man eine gut krystallisirte Base $C_5H_7N_3S_2$, die bei 114° schmilzt. $C_3H_5ClO + 2NH_4.SCN = C_5H_7N_3S_2 + NH_4Cl + H_2O$ (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 33, 203).

Nitrosochloraceton $C_3H_4(NO)ClO$ (GLUTZ, *Z.* 1870, 529). *Bildung.* Aus Chloraceton und rauchender Salpetersäure. — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und daraus in Prismen oder Täfelchen krystallisirend. Schmelzp.: 110°. Mit H_2O auf 100° erhitzt, entstehen bei 171° schmelzende Krystalle (BARBAGLIA).

Blausäure-Chloraceton $C_3H_5ClO.CNH = CH_3.C\langle{}^{CN}_{OH}.CH_2Cl$ (BISCHOFF, *B.* 5, 863). *Bildung.* Beim Digeriren von C_3H_5ClO mit Alkohol und starker Blausäure. — In Wasser lösliches Oel, spaltet sich beim Destilliren in seine Componenten; giebt an Natron Blausäure ab. Wird durch starke Salzsäure in Chloroxyisobuttersäure übergeführt.

Dichloraceton $C_3H_4Cl_2O$. 1. Unsymmetrisches Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$ (FITTIG, *A.* 110, 40. *Bildung.* Beim Erhitzen von zweifach-gechlortem Acetylessigäther mit Wasser auf 180°. $CH_3.COCCl_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.COCHCl_2$ (CONRAD, *A.* 186, 235). Chemisch reines Aceton mit trocknem Chlor, in der Kälte, völlig gesättigt, geht fast ganz in Dichloraceton über. Zur Reinigung erhält man das gechlorte Aceton am Kühler einige Stunden im Sieden und fraktionirt hierauf (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 112). — Bei 120° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit.

Spec. Gew. = 1,326 bei 0° (THEEGARTEN, *B.* 6, 897); = 1,236 bei 21°. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. PCl_5 erzeugt mit Dichloraceton $C_3H_2Cl_4$ und wenig $C_3H_3Cl_5$. — KHS erzeugt einen gelben zähflüssigen Körper C_3H_4SO, dessen alkoholische Lösung mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_3H_4SO.PbO.H_2O$ giebt (MULDER, *B.* 5, 1008). — $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser (FITTIG).

Blausäure-Dichloraceton $C_3H_4Cl_2O.HCN$ (BISCHOFF, *B.* 8, 1333). *Bildung.* Durch längeres Digeriren von Dichloraceton mit starker Blausäure. — Flüssig, zerfällt beim Sieden völlig in seine Bestandtheile. Ebenso wirken Alkalien. Salzsäure zerlegt es in NH_3 und Dichloracetonsäure $C_4H_6Cl_2O_3$. — Beim Versetzen von Dichloraceton mit wässriger KCy-Lösung scheidet sich sofort die Verbindung $2(C_3H_4Cl_2O).HCN$ ab, die aus Wasser in Krystallbüscheln anschiefst (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531).

Beim Chloriren des Acetons erhält man zuweilen ein bei 130—140° siedendes Dichloraceton. Dasselbe ist wahrscheinlich nur eine polymere Modifikation des gewöhnlichen, denn durch wiederholtes Destilliren geht es ganz in das Letztere über (GRABOWSKY, *B.* 8, 1438).

2. Symmetrisches Dichloraceton $(CH_2Cl)_2.CO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit Chromsäuregemisch (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531; MARKOWNIKOW, *Ж.* 5, 314). Beim Behandeln von s-Dijodaceton mit AgCl (VÖLKER, *A.* 192, 93). Beim Chloriren von Aceton (BARBAGLIA, *B.* 7, 468); BISCHOFF (*B.* 8, 1332) erhielt beim Chloriren von Aceton kein s-Dichloraceton. — *Darstellung.* Man erhitzt Dichlorhydrin zum Sieden und lässt ziemlich rasch eine 15procentige Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in (23procentiger) Schwefelsäure eintropfen. Das gebildete Dichloraceton destillirt ab, das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren gebracht (HÖRMANN, *B.* 13, 1707). — Aeufserst heftig riechende Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 42,5—43°; Siedep.: 168—169° bei 723 mm (H.); 171,7—172,8° (VÖLKER); 172,5° (cor.) (MARKOWNIKOW). Schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Lange vierseitige Prismen (MARKOWNIKOW). Hält $3H_2O$ (HÖRMANN).

Symmetrisches Dichloraceton in Aether gelöst giebt mit trocknem KCy Tetrachlordiacetoncyanhydrin $2C_3H_4Cl_2O.CNH$, das aus Aether und Alkohol krystallisirt und sich von der isomeren Verbindung (aus gewöhnlichem Dichloraceton) durch Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet (GLUTZ, FISCHER).

Trichloraceton $C_3H_3Cl_3O = CH_3.CO.CCl_3$. Bildet sich, wenn Chlor, namentlich nicht völlig trocknes, auf Aceton bei ungenügender Kühlung einwirkt. Leichter erhält man es durch Sättigen von rohem, holzgeisthaltigen Aceton mit Chlor (BISCHOFF, *B.* 8, 1331). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf citraconsaures oder chlorcitramalsaures Natron (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 379).

Bei 170—172° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu einem bei 43—44° schmelzenden Hydrat $C_3H_3Cl_3O + 2H_2O$, das in vierseitigen Tafeln krystallisirt und beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt. Trocknes Salzsäuregas in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das wasserfreie Trichloraceton ab (KRÄMER, *B.* 7, 257). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Mit Kalilauge und Anilin entwickelt es den Geruch nach Isonitrilen. Aetzkali oder Aetzbaryt zersetzen das Trichloraceton in Essigsäure und Chloroform (MORAWSKI). Verbindet sich mit Blausäure zu öligem Cyanhydrin, das mit Salzsäure in Trichloracetonsäure übergeht.

Tetrachloraceton $C_3H_2Cl_4O = CH_2Cl.CO.CCl_3$. *Bildung.* Beim Sättigen von holzgeisthaltigem Aceton mit Chlor (BOUIS, *A.* 64, 316). — Die bei 160—180° übergehenden Antheile des gechlorten Acetons werden wiederholt mit kleinen Mengen Wasser der Kälte ausgesetzt. Erst krystallisirt das Hydrat des Trichloracetons, dann eine Doppelverbindung desselben mit Tetrachloracetonhydrat, und endlich das letztere Hydrat für sich (BISCHOFF, *B.* 8, 1341). — $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$ bildet grofse Prismen. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 177—180°. Trocknes Salzsäuregas in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das freie Tetrachloraceton als eine äufserst heftig riechende, überaus flüchtige Flüssigkeit aus. Es löst sich in Wasser; mit Kalilauge und Anilin giebt es Isonitrilreaktion.

Tri-Tetrachloracetonhydrat $C_3H_3Cl_3O.C_3H_2Cl_4O + 6H_2O$. — Dünne Prismen. Schmelzp.: 30—32°. Salzsäuregas scheidet daraus ein Gemenge von Tri- und Tetrachloraceton ab.

Pentachloraceton $C_3HCl_5O = CHCl_2.CO.CCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von citronensaurem Natrium (PLANTAMOUR, *Brz. J.* 26, 429); beim Destilliren von Chinasäure (oder Citronen-, Gallus-, Salicylsäure, Indigo

u. s. w.) mit HCl und $KClO_3$ (STÄDELER, *A.* 111, 293). — Nach Chloral riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,66 bei 15° (PLANTAMOUR). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wasser löst bei 0° $^1/_{10}$ seines Volumens auf. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig. Lässt man Pentachloraceton mit dem ein- bis zweifachen Volumen Wasser bei 0° stehen, so krystallisirt das Hydrat $C_3HCl_5O + 4H_2O$ in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 15—17°. — CLOËZ (*A.* 111, 180) leitete in (acetonhaltigen) Holzgeist Chlorgas, zuletzt unter Erwärmen, und erhielt dabei dasselbe bei 182° unzersetzt siedende Pentachloraceton vom spec. Gew. = 1,5765 bei 14°, welches auch bei der Einwirkung von Chlor auf citronensaures Alkali entsteht. — Aetzende Alkalien zerlegen es in CO_2, HCl und Dichloressigsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dichloracetamid (CLOËZ, *A.* 122, 120).

Perchloraceton $C_3Cl_6O = (CCl_3)_2CO$ wurde von PLANTAMOUR (*Brz. Jahresber.* 26, 428) beobachtet, beim Sättigen einer concentrirten wässrigen Citronensäurelösung mit Chlorgas im Sonnenlichte. — Bei 200—201° siedende Flüssigkeit (204° CLOËZ); spec. Gew. = 1,75 bei 10°. Verbindet sich mit Wasser bei 0° zu einem Hydrat $C_3Cl_6O + H_2O$, das in Blättern krystallisirt und bei 15° schmilzt. Durch Aetzkali wird Perchloraceton in KCl, K_2CO_3 und trichloressigsaures Kalium zerlegt; Ammoniak erzeugt Trichloracetamid (CLOËZ, *A.* 122, 120).

GRABOWSKY (*B.* 8, 1438) leitete Chlor in reines Aceton, zuletzt unter Erwärmen und erhielt aufser Dichloraceton zwei Körper, $C_5H_7Cl_3O$ und $C_6H_7Cl_3O$. Der erstere ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.: 186° bei 735 mm; spec. Gew. = 1,330 bei 29°; Dampfdichte = 6,55—6,60 (Luft = 1; ber. = 6,56). Concentrirte Kalilauge spaltet daraus Chloroform ab.

Der andere Körper $C_6H_7Cl_3O$ ist ebenfalls flüssig, siedet bei 206—208°; spec. Gew. = 1,326 bei 26°; Dampfdichte = 7,55 (ber. = 7,0). Concentrirte Kalilauge oder H_2SO_4 wirken völlig zersetzend ein. Vielleicht ist der Körper Trichlormesityloxyd.

Lässt man überschüssiges Chlor auf Aceton einwirken und behandelt das Produkt mit Kalilauge und dann mit Salzsäure, so entsteht Isapoglucinsäure $C_9H_{10}O_5$. Wendet man aber alkoholisches Kali an, so bildet sich ein Körper $C_8H_{10}O_5$ (?) und eine Säure, deren Bleisalz $Pb(C_7H_9O_3)_2$ ist (MULDER, *Z.* 1868, 51).

Monobromaceton $C_3H_5BrO = CH_3.CO.CH_2Br$. Brom wirkt sehr heftig auf Aceton ein. Mischt man beide Körper bei 0°, so entsteht das sehr unbeständige Additionsprodukt $C_3H_6O.Br_2$ (LINNEMANN, *A.* 125, 307), das sich unter Wasser langsam, in freiem Zustande aber sofort mit Explosion zersetzt. — *Darstellung.* Man trägt 1 Mol. Brom in eine Lösung von 1 Mol. Aceton in dem zehnfachen Volumen Wasser ein und destillirt das ausgefällte Oel im Dampfstrome (SOKOLOWSKY, *Ж.* 8, 330; *B.* 9, 1687). — Man leitet 138 Thle. Brom durch einen Luftstrom in 100 Thle. gut gekühltes, reines Aceton (EMMERLING, WAGNER, *A.* 204, 29). — Heftig riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,99. Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Trocknes Ammoniak in die ätherische Lösung des Monobromaceton geleitet, giebt einen Niederschlag von Krystallnadeln $C_3H_5BrO.NH_3$ (SOKOLOWSKY). Silberoxyd bildet mit Bromaceton nur Ameisen- und Essigsäure (LINNEMANN, *J.* 1873, 480). EMMERLING erhielt hierbei eine syrupförmige Säure $C_{12}H_{16}O_8.H_2O$, deren Barymsalz $(C_{12}H_{14}O_7)_2Ba$ ein Gummi ist. Nach EMMERLING und WAGNER (*A.* 204, 37) hat die Säure die Formel $C_{12}H_{18}O_7$ und gleichzeitig entsteht wahrscheinlich Acetylcarbinol $CH_3.CO.CH_2(OH)$. Dieser Körper bildet sich leichter bei der Einwirkung von K_2CO_3 auf Bromaceton.

Dibromaceton $C_3H_4Br_2O$. 1. Unsymmetrisches $CH_3.CO.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Aceton und 2 Mol. Brom bei Gegenwart von viel Wasser (SOKOLOWSKY). — Flüssig. Lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Riecht weniger heftig als Monobromaceton. Spec. Gew. = 2,5. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

2. Symmetrisches Dibromaceton $(CH_2Br)_2.CO$. *Bildung.* Aus symmetrischem Dijodaceton und AgBr (VÖLKER, *A.* 192, 96). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 24°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in CS_2.

Tetrabromaceton $C_3H_2Br_4O$ (MULDER, *J.* 1864, 330). *Darstellung.* Ein Thl. Aceton wird, unter Kühlung, allmählich mit 10 Thln. Brom vermischt. Nach 2 Tagen wäscht man mit Wasser, löst in Weingeist und versetzt mit Wasser. Erst setzt sich ein Gemenge von Penta- und Tetrabromaceton, zuletzt reines Tetrabromacetonhydrat $C_3H_2Br_4O + 2H_2O$ in Prismen und Tafeln ab. Schmelzp.: 42—43°. Unlöslich in Wasser.

Pentabromaceton C_3HBr_5O. Bildet sich, neben Tetrabromaceton, aus 1 Thl. Aceton und 12 Thln. Brom, Lösen des Produktes in Alkohol und Fällen mit wenig Wasser (MULDER; vgl. STEINER, *B.* 7, 505 und 1284). Beim Erwärmen von Phlorobromin C_6HBr_9O mit Alkohol (BENEDIKT, *A.* 189, 168). Aus citronensaurem Kalium (CAHOURS,

A. 64, 351) oder Chelidonsäure (WILDE, *A.* 127, 167) und Brom. Aus wässriger Brenztraubensäure und 4 Atomen Brom bei 100° (WICHELHAUS, *A.* 152, 260). — In Wasser unlösliche Nadeln (rhombische Krystalle, DITSCHEINER, FRIEDLÄNDER, *J.* 1878, 626). Schmelzp.: 76°. Schwache Kalilauge zerlegt es in $CHBr_3$, KBr, ameisensaures und kohlensaures Kalium. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dibromacetamid (CLOËZ, *A.* 122, 121).

Perbromaceton C_3Br_6O. *Bildung.* Aus salzsaurem Triamidophenol und überschüssigem Brom (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1145). Krystallisirt aus $CHCl_3$ in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 107—109°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$. Kochende concentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung. Beim Kochen mit schwacher Natronlauge tritt Spaltung in CO_2 und $CHBr_3$ ein. Natriumamalgam führt in Isopropylalkohol über. Ammoniakgas über Perbromaceton geleitet, bildet Tribromacetamid und Bromoform. Beim Erhitzen mit Harnstoff oder Biuret werden 2 isomere Cyanursäuren gebildet (HERZIG).

Chlorbromaceton $C_3H_4ClBrO = CH_2Cl.CO.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Oxydation von Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO (THEEGARTEN, *B.* 6, 1276). — Stechend riechende Krystalle, in Wasser wenig löslich. Schmelzp.: 34—35,5°. Siedep.: 177—180°. — Die Verbindung $C_3H_4ClBrO.NaHSO_3$ krystallisirt in Schuppen.

Dichlordibromaceton $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O$ (CARIUS, *A.* 155, 38). *Bildung.* Beim Digeriren von Dichlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ mit Brom bei 100°. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. Dichlorhydrin mit 3 Mol. Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110° bis zum annähernden Verschwinden des Broms (CLAUS, LINDHORST, *B.* 13, 1209; vgl. GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 32, 14). — Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in rhombischen, sechsseitigen Tafeln (WOLFF, *A.* 150, 32). Schmelzp.: 55—56° (GRIMAUX, ADAM). In Wasser wenig löslich. Durch Erhitzen auf 60° spaltet sich der Körper in 2 Schichten: die untere ist öliges, in Wasser wenig lösliches wasserfreies Dichlordibromaceton, das sich bei 15—20° unter Erwärmung mit Wasser verbindet. Das wasserfreie Dichlordibromaceton siedet bei 140—141° bei 20 mm (GR., *A.*); es krystallisirt in Blättchen, die bei Blutwärme schmelzen. Beim Erhitzen mit 10 Vol. Alkohol auf 160° erhält man C_2H_5Cl, C_2H_5Br, Ameisen- und Glykolsäure. Beim Erwärmen mit Aetzbaryt entsteht ebenfalls Glykolsäure; daneben CO_2 und wenig Ameisen-, Essig- und Oxalsäure. Wird durch HJ oder Zink und Schwefelsäure zu Aceton reducirt (LANGE, *B.* 6, 98). Wird von concentrirter Barytlösung in der Kälte zerlegt unter Bildung von Ameisensäure und Glykolsäure. Beim Kochen mit Baryt entsteht daneben CO_2, aber keine Oxalsäure (CLAUS, LINDHORST).

Chlortribromaceton $C_3H_2ClBr_3O$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO (?), beim Eintröpfeln von Brom in auf 100° erhitztes Epichlorhydrin: $C_3H_5ClO + 6Br = C_3H_2ClBr_3O + 3HBr$ (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 33, 257). Schweres, sehr stechend riechendes Oel. Verbindet sich beim Schütteln mit Wasser, zu dem krystallisirten Hydrat $C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$, das bei 55° schmilzt und beim Trocknen leicht das Wasser verliert. — Ein isomeres Chlortribromaceton erhielten CLAUS und LINDHORST durch längeres Erhitzen von (1 Mol.) Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit (3 Mol.) Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110° (*B.* 13, 1209). — Rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: 50° (?).

Jodaceton C_3H_5JO. *Bildung.* Aus Chloraceton und KJ (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 530). — Schweres, nicht destillirbares Oel; erstarrt nach einiger Zeit gallertartig.

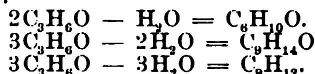
Dijodaceton, symmetrisches, $C_3H_4J_2O = (CH_2J)_2.CO$ (VÖLKER, *A.* 192, 89). — *Bildung.* Aus Aceton und JCl_3 (SIMPSON, *Z.* 1867, 375). Beim Erwärmen von symmetrischem Dichloraceton in wässriger Lösung mit KJ (V.). — *Darstellung.* Man löst je 96 g festes JCl_3 in 1 Liter Wasser, giebt 48 g Aceton hinzu und erwärmt bis zur beginnenden Trübung (V.). $4C_3H_6O + 3JCl_3 = C_3H_4J_2O + 3C_3H_5ClO$ (Monochloraceton) $+ 5HCl + JCl$. — Feine weiße, durchdringend stechend riechende Nadeln. Schmelzp.: 61,5—62,5°. Nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2, leicht in Benzol, Aether, Aceton. Wird von Chlorsilber in symmetrisches Dichloraceton übergeführt. Wird von Zink und Essigsäure, und ebenso von Hg_2J_2 bei Gegenwart von Wasser, zu Aceton reducirt. Mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd wird keine Akrylsäure gebildet, sondern wahrscheinlich nur Essig- und Ameisensäure.

Nitrosoaceton $C_3H_5NO_2 = CH_3.CO.CH_2(NO)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acetessigäther mit überschüssigem Kali und salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695). — *Darstellung.* Ganz wie bei α-Nitrosopropionsäure. — Silberglänzende Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 65°. Nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Aether und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt. Giebt mit Phenol und conc. H_2SO_4 eine gelbe Lösung.

Cyanaceton. *Bildung.* Aus Chloraceton und KCy (GLUTZ, *J. pr.* [2] 1, 141); beim Erhitzen von acetonsulfonsaurem Kalium mit KCN (?) (BENDER, *B.* 4, 518). — In Wasser lösliche Krystalle. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (G.). (Der von BENDER erhaltene Körper ist unlöslich in Alkohol und Aether). Alkalien spalten Blausäure ab. Mit HJ entsteht eine krystallinische Verbindung.

Duplothiaceton $(C_3H_6S)_2$ (WISLICENUS, *Z.* 1869, 324). *Darstellung.* Ein Mol. P_2S_5 wird mit 6 Mol. Aceton übergossen und nach Beendigung der energischen Reaktion einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Die nach 24 Stunden abgeschiedene, obere Flüssigkeitsschicht wird fraktionirt. — Gelbes in Wasser unlösliches Oel. Siedep.: 183—185° (cor.). Dampfdichte = 5,08 (ber. = 5,11). Die alkoholische Lösung giebt mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag. Nach CLAUS (*B.* 8, 532) entsteht Duplothiaceton bei der Einwirkung von Chromsäure auf Isopropylmercaptan. Durch Salpetersäure wird es in Isopropylsulfonsäure übergeführt.

Condensationsprodukte des Acetons. Wasserentziehende Mittel wirken leicht auf Aceton ein. Lässt man Aceton mit ungelöschtem Kalk einige Wochen stehen, so erhält man Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und Phoron $C_9H_{14}O$ (FITTIG, *A.* 110, 32). Ebenso wirken Zinkalkyle (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 245; PAWLOW, *Ж.* 8, 315; *A.* 188, 125). Am leichtesten werden diese Körper erhalten, wenn mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton einige Tage stehen bleibt. — Beim Destilliren von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure geht Mesitylen C_9H_{12} über.



$$2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O.$$
$$3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O$$
$$3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12}.$$

Beim Mischen von Aceton mit Schwefelsäure, unter Abkühlen, soll eine einbasische Mesitylschwefelsäure $C_3H_5.SO_3H$ entstehen, die beim Erhitzen mit Kali Mesityloxyd liefert (HLASIWETZ, *J.* 1856, 487).

2. Methyläthylketon $C_4H_8O = CH_3.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und $C_2H_3O.Cl$ (POPOW, *A.* 145, 289), oder aus $Zn(C_2H_5)_2$ und $C_2H_3O.Cl$ (FREUND, *A.* 118, 3); aus Zinknatrium, 2 Mol. C_2H_5J und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (SAYTZEW, *Z.* 1870, 104); bei der Destillation von rohem essigsauren Kalk (FITTIG, *A.* 110, 18) oder eines Gemenges von essig- und buttersaurem Kalk (GRIMM, *A.* 157, 258); bei der Oxydation von secundärem Butylalkohol; beim Kochen von Methylacetessigäther mit Kali (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 336). — *Darstellung.* Man kocht je 100 Thle. Methylacetessigäther mit 25 Thln. Schwefelsäure (von 20%) am Rückflusskühler (BÖCKING, *A.* 204, 17). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 77,5—78° bei 738 mm (FR.); 81° (FR., D.); 79,5—81° (POPOW); spec. Gew. = 0,824 bei 0° (P.); = 0,8063 bei 15,3° (GR.); = 0,8125 bei 13° (FR., D.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$; giebt bei der Oxydation mit CrO_3 nur Essigsäure. — PCl_5 erzeugt $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ (Siedep.: 95—97°), das durch alkoholisches Kali in HCl, C_4H_7Cl (Siedep.: 55°) und C_4H_6 (Siedep.: 18°) gespalten wird (BRUYLANTS, *B.* 8, 412).

Hexabrommethyläthylketon $C_4H_2Br_6O = CBr_3.CO.CH_2.CBr_3$. *Bildung.* Aus Dibromäthylen $CBr_2{:}CH_2$ und HBrO (DEMOLE, *B.* 11, 1710). $2C_2H_2Br_2 + HBr + 3HBrO = C_4H_2Br_6O + 2H_2O + 2HBr$. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Spec. Gew. (geschmolzen) = 2,88 (bei 0°). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Methyläthylketon reducirt. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Malonsäure $C_3H_4O_4$.

Nitrosomethyläthylketon $C_4H_7NO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_3$. *Bildung.* Aus Methylacetessigester, überschüssigem Kali (3 Mol.) und salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 322). $C_2H_3O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = C_2H_3O.C(NO)CH_3.CO_2C_2H_5 + H_2O = C_2H_3O.CH(NO).CH_3 + CO_2 + C_2H_5(OH)$. — Prismen (aus $CHCl_3$). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Weniger löslich in Wasser und daraus in Blättern krystallisirend. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 185—186° (cor.). Dampfdichte bei 207,5° = 3,51 (ber. = 3,49). Löslich in Alkalien. Verhält sich gegen Phenol und conc. Schwefelsäure oder gegen Anilin und Eisessig wie Nitrosoacetessigester. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr auf 140°, glatt in NH_3 und Essigsäure. $C_4H_7NO_2 + 2H_2O = 2C_2H_4O_2 + NH_3$. Wird von einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Kali schon in der Kälte quantitativ zu Essigsäure und salpetriger Säure oxydirt. $C_4H_7NO_2 + O_3 + H_2O = 2C_2H_4O_2 + NHO_2$ (GUTKNECHT, *B.* 12, 2290).

Beim Behandeln von Nitrosomethyläthylketon mit Zinn und Salzsäure entsteht eine feste Base $C_4H_9NO = CH_3.CO.CH(NH_2).CH_3$, die mit der gröfsten Leichtigkeit in eine sauerstofffreie Base C_4H_7N (= $CH_3.\overbrace{CH.C}^{N}.CH_3$) übergeht. Diese sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in langen Nadeln; Schmelzp.: 88°; Siedep.: 189°. Wird von HNO_2,

C_2H_5J, HJ und Essigsäureanhydrid nicht verändert. Mit Brom entsteht ein in orangerothen Blättern krystallisirender Körper, der an der Luft allmählich alles Brom verliert (GUTKNECHT, *B.* 13, 1116). — $(C_4H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Bleibt das Salz 1—2 Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure liegen, so geht es in das Salz $(C_4H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ über (GUTKNECHT).

Butyral C_4H_8O (?) (CHANCEL, *A.* 52, 298; *Berz. J.* 26, 798. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Calciumbutyrat. — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,821 (bei 22°). Chlor erzeugt C_4H_7ClO (Siedep.: 141°), und $C_4H_6Cl_2O$ (Siedep.: 200°). PCl_5 bildet C_4H_7Cl, das etwas über 100° siedet. Butyral reducirt Silberoxyd; conc. HNO_3 führt es in Buttersäure über. Es verbindet sich nicht mit NH_3 (LIMPRICHT, *A.* 90, 111), wohl aber mit Alkalidisulfit (LIMPRICHT, *A.* 93, 241).

3. Ketone $C_5H_{10}O$.

1. **Methylpropylketon** $CH_3.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und Chlorbutyryl $C_4H_7O.Cl$ (BUTLEROW, *Z.* 1865, 614); beim Kochen von Aethylacetessigäther mit Kali (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 216); durch Oxydation von Methylpropylcarbinol (WÜRTZ, *A.* 148, 133; SCHORLEMMER, *A.* 161, 269; WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322); bei der Destillation eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (FRIEDEL, *A.* 108, 124; GRIMM, *A.* 157, 251). — Siedep.: 99—101° (GR.); 103° (WG., S., WÜRTZ); spec. Gew. = 0,828 bei 0° (W., S.); = 0,8132 bei 13° (FR., D.); = 0,8078 bei 18,5° (GR.). — In Wasser sehr wenig löslich. Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$ (GR.). — Bei der Oxydation entstehen Essig- und Propionsäure (vgl. HERCZ, *A.* 186, 259). PCl_5 erzeugt ein nicht unzersetzt siedendes Chlorid $C_5H_{10}Cl_2$, das mit alkoholischem Kali in C_5H_9Cl (Siedep.: 95—97°), und C_5H_8 (Siedep.: 48—49°) zerfällt (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). Ebenso erhält man mit PCl_3Br_2 das nicht unzersetzt siedende Bromid $C_5H_{10}Br_2$ (s. Amylenbromid).

Gechlortes Methylpropylketon $C_5H_9ClO = CH_3.CO.CHCl.C_2H_5$. *Bildung.* Gechlorter Aethylacetessigäther $CH_3.CO.CHCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° in CO_2, Alkohol und bei 130° siedendes Chlor-Methylpropylketon (CONRAD, *B.* 186, 241).

Nitrosomethylpropylketon $C_5H_9NO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigäther, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 323). $CH_3.CO.CH(C_2H_5)CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO.C(NO)C_2H_5.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.CO.CH(NO).C_2H_5$. — Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, ziemlich schwierig in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Schmelzp.: 53—55°. Siedet zum gröfsten Theil unzersetzt bei 183—187° (cor.) (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695).

2. **Methylisopropylketon** $CH_3.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Destillation von essigsaurem und isobuttersaurem Calcium (MÜNCH, *A.* 180, 327); beim Kochen von Diäthylacetessigäther mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 332). Beim Schütteln von Isopropylacetylen $(CH_3)_2.CH.C:CH$ mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) (FLAWITZKY, KRYLOW, *Ж.* 10, 347). Bei der Reduktion von Mono- oder Dinitrocapronsäure $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$ mit Zinn und Salzsäure (KACHLER, *A.* 191, 162). — Siedep.: 93,5°; 95° (W.). Spec. Gew. = 0,822 bei 0° (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 160; *A.* 190, 338); = 0,8099 bei 13° (FR., D.); = 0,8045 bei 19° (W.); = 0,815 bei 15° (M.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Giebt bei der Oxydation CO_2 und Essigsäure.

Aus den Destillationsprodukten des rohen Calciumacetates isolirte FITTIG (*A.* 110, 19) ein zwischen 90—95° siedendes Keton $C_5H_{10}O$, offenbar Methylisopropylketon, das sich mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$ verband.

Gechlortes Keton C_5H_9ClO. *Bildung.* Aus Chloramyl oder Pentan C_5H_{12} und CrO_2Cl_2 (ÉTARD, *Bl.* 29, 229). — Siedet unter Zersetzung oberhalb 120°. Löslich in Wasser und Alkalien. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Siberlösung. Vielleicht ist das Produkt aus C_5H_{12} verschieden von dem aus $C_5H_{11}.Cl$.

3. **Diäthylketon** (Propion) $(C_2H_5)_2.CO$. *Bildung.* Durch Destillation von propionsaurem Baryum (MORLEY, *A.* 78, 187); aus $Zn(C_2H_5)_2$ und $C_3H_5O.Cl$ (FREUND, *A.* 118, 9); aus NaC_2H_5 und CO (WANKLYN, *A.* 140, 211); bei der Oxydation von Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322) oder von Diäthoxalsäure $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 452); aus Diäthoxalsäure und conc. HCl bei 150° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 709). — Siedep.: 101° (104° W., S.); spec. Gew. = 0,829 bei 0°; = 0,815 bei 17,5°. Löslich in 24 Thln. Wasser. Verbindet sich schwer mit Natriumdisulfit (W., S.), nach SCHMIDT (*B.* 5, 599) gar nicht. Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen Essig- und Propionsäure.

7. Ketone $C_9H_{18}O$.

1. **Valeron** $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2.CO$ (Schmidt, *B.* 5. 600). *Bildung.* Bei der Destillation von isovaleriansaurem Calcium entsteht wesentlich Isovaleraldehyd und nur wenig Valeron. — Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,833 bei 20°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Concentrirte Salpetersäure bildet Nitrobuttersäure.

2. **Diäthylmethylpropylketon** $C_3H_7.CO.CH(C_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (Geuther, Frölich, *A.* 202, 311). — Flüssig; Siedep.: 180—190°.

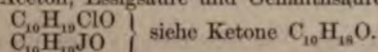
3. **Keton** $C_9H_{18}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Butyron u. a. Körpern, beim Erhitzen von Buttersäure mit Zinkstaub (Jahn, *M.* 1, 703). — Siedep.: 192—195°.

8. Ketone $C_{10}H_{20}O$.

1. **Methylnormaloctylketon** $CH_3.CO.C_8H_{17}$. *Bildung.* Beim Kochen von Heptylacetessigäther mit alkoholischem Kali: $CH_3.CO.CH(C_7H_{15}).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO.CH_2.(C_7H_{15}) + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$ (Jourdan, *A.* 200, 106). — Nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Siedep.: 214—215°; spec. Gew. = 0,8294 bei 17,5°. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung.

2. **Methyloctylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)C_5H_{11}$. *Bildung.* Durch Verseifen von Secundärheptyl-Acetessigäther mit Barytwasser (Venable, *B.* 13, 1651). — Siedep.: 196 bis 198°. Leichter als Wasser.

3. **Isopropylhexylketon** $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_{13}$ (Fuchs, *Ж.* 7, 334). *Bildung.* Bei der Destillation von isobuttersaurem und önanthsaurem Calcium. — Siedep.: 200—210°; sqec. Gew. = 0,841 bei 17°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Aceton, Essigsäure und Oenanthsäure.



$C_{10}H_{19}ClO$, $C_{10}H_{19}JO$ } siehe Ketone $C_{10}H_{18}O$.

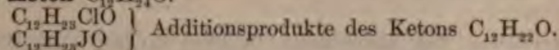
9. Ketone $C_{11}H_{22}O$.

1. **Methylnonylketon** (Rautenöl) $CH_3.CO.C_9H_{19}$. *Vorkommen.* Das durch Destillation der Gartenraute (Ruta graveolens) mit Wasser erhaltene Oel besteht wesentlich aus dem Keton $C_{11}H_{22}O$. Daneben ist wenig $C_{12}H_{24}O$ (Siedep.: 232°) (Williams, *A.* 107, 374) und (im käuflichen Oel wahrscheinlich absichtlich zugesetztes) Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160—175° (Hallwachs, *A.* 113, 109) enthalten. — *Bildung.* Bei der Destillation von essigsaurem und caprinsaurem Calcium (Gorup, Grimm, *A.* 157, 275); beim Kochen von Octylacetessigäther mit alkoholischer Kalilauge $CH_3.CO.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + CH_3.CO.CH_2(C_8H_{17}) + C_2H_5(OH)$ (Guthzeit, *A.* 204, 4). — Siedep.: 224°; spec. Gew. = 0,8295 bei 17,5°, = 0,8268 bei 20,5°. Erstarrt bei + 6° und schmilzt dann bei + 15° (Giesecke, *Z.* 1870, 429). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Pelargonsäure (Giesecke). Verbindet sich nicht mit Ammoniak (Harbordt, *A.* 123, 297). Natriumamalgam und Wasser geben den secundären Alkohol $C_{11}H_{24}O$. PCl_5 erzeugt bei 270° siedendes Chlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$, das bei der Destillation in HCl und $C_{11}H_{21}Cl$ (Siedep.: 221—223°) zerfällt. Der letztere Körper giebt mit alkoholischem Kali bei 130° $C_{11}H_{20}$ (Siedep.: 198—200°) (Giesecke). — $C_{11}H_{22}O.NH_4HSO_3 + H_2O$. Perlmutterglänzende Krystallblättchen. Zerfällt schon beim gelinden Erwärmen für sich oder beim Erwärmen mit Wasser (Gorup, Grimm).

2. **Capron** $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2.CO$ (Schmidt, *B.* 5, 601; Lieben, Janecek, *A.* 187, 134). *Bildung.* Bei der Destillation von capronsaurem Calcium. — Blätter; Schmelzp.: 14,6°; Siedep.: 226,3° (cor.); spec. Gew. = 0,8262 bei 20°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Capronsäure, Oxalsäure und Nitrovaleriansäure. Chromsäure oder Chamäleonlösung geben Capron- und Valeriansäure und daneben niedere Fettsäuren (Hercz, *A.* 186, 263).

3. **Butylbutyron** (Limpricht, *A.* 108, 185). *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumbutyrat. — Siedep.: 222°; spec. Gew. = 0,828 bei 20°. Erstarrt bei + 12° zu grofsen Blättern.

10. Keton $C_{12}H_{24}O$.



$C_{12}H_{23}ClO$, $C_{12}H_{23}JO$ } Additionsprodukte des Ketons $C_{12}H_{22}O$.

11. Ketone $C_{13}H_{26}O$.

1. **Dihexylketon** (Oenanthon) $(C_6H_{13})_2CO$. *Bildung.* Bei längerer Berührung von Oenanthol (S. 237) mit Kalk (Fittig, *A.* 117, 80). — *Darstellung.* Man destillirt önanth-

saures Calcium (USLAR, SEEKAMP, *A.* 108, 179). — Krystallisirt aus Weingeist in grofsen Blättern. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 264° (cor.); spec. Gew. = 0,825 bei 30° (U., S.); Siedep.: 253—254° (F.).

2. **Methylundecylketon** $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$. *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge der Baryumsalze von Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ und Essigsäure unter vermindertem Druck (KRAFFT, *B.* 12, 1667). — Krystalle; Schmelzp.: 28°; Siedep.: 263°; 195,5° bei 110 mm. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$.

12. Keton $C_{14}H_{28}O$ (?).

Amylvaleron $C_4H_9.CO.C_9H_{19}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 301). — Flüssig; Siedep.: 208—209°; spec. Gew. = 0,845 bei 12°. Riecht nach Quitten. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

13. Ketone $C_{15}H_{30}O$.

1. **Diheptylketon** (Caprylon) $(C_7H_{15})_2CO$ (GUCKELBERGER, *A.* 69, 201). *Bildung.* Bei der Destillation von Baryumcaprylat mit dem doppelten Gewicht Kalkhydrat. — Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln. Schmelzp.: 40°; Siedep.: 178°.

2. **Methyltridecylketon** $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$. *Darstellung.* Durch Destillation eines Gemenges von myristinsaurem und essigsaurem Baryum im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystalle; Schmelzp.: 39°; Siedep.: 294°; 223,5° bei 110 mm. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

3. **Keton,** erhalten durch Ueberleiten von CO bei 160° über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 327). — Flüssig; Siedep.: 163—168°.

14. Ketone $C_{17}H_{34}O$.

1. **Methylquindecylketon** $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$. *Bildung.* Durch Destillation eines Gemenges von Baryumpalmitat und Baryumacetat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 12, 1671). — Schmelzp.: 48°; Siedep.: 319—320°; 246° bei 110 mm. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Quindecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$.

2. **Methyldi(normal)heptylketon** $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diheptylacetessigäther mit 20procentiger wässriger Kalilauge. $CH_3.CO.C(C_7H_{15})_2.CO_2C_2H_5 + 2KOH = CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2 + K_2CO_3 + C_2H_5(OH)$ (JOURDAN, *A.* 200, 115). — Flüssig. Erstarrt nicht bei — 18°. Siedep.: 300—304°; spec. Gew. = 0,826 bei 17°. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

15. Ketone $C_{19}H_{38}O$.

1. **Dinonylketon** (Caprinon) $(C_9H_{19})_2.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumcaprinat (GRIMM, *A.* 157, 270). — Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 58°. Siedet gröfstentheils unzersetzt über 350°. Concentrirte Salpetersäure bildet Caprinsäure und andere Körper.

2. **Methylseptdecylketon** $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von Baryumacetat und Baryumstearat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 12, 1672). — Schmilzt etwas über 55,5°. Siedep.: 266,5° bei 110 mm. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Essigsäure.

3. **Dioctylaceton** $CH_3.CO.CH(C_8H_{17})_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dioctylacetessigäther $CH_3.CO.C(C_8H_{17})_2.CO_2C_2H_5$ mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 10). — Flüssig; Siedep.: 325—330°.

16. Keton $C_{23}H_{46}O$.

Lauron $(C_{11}H_{23})_2CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumlaurinat (OVERBECK, *A.* 84, 289). — Schuppen; Schmelzp.: 66°.

17. Keton $C_{27}H_{54}O$.

Myriston $(C_{13}H_{27})_2CO$ (OVERBECK, *A.* 84, 290). *Bildung.* Bei der Destillation von myristinsaurem Calcium. — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Schuppen. Schmelzp.: 75°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

18. Keton $C_{31}H_{62}O$.

Palmiton $(C_{15}H_{31})_2.CO$ (PIRIA, *A.* 82, 249; MASKELYNE, *J.* 1855, 519). *Darstellung.* Palmitinsäure wird mit $^1/_4$ ihres Gewichts an Kalk destillirt. — Krystallisirt aus Al- Blättchen. Schmelzp.: 84°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (LIMPRICHT.

Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; es entstehen hierbei Buttersäure und Essigsäure. Brom erzeugt Dibrompalmiton $C_{31}H_{60}Br_2O$, bei 55° schmelzende Blättchen, und $C_{31}H_{60}Br_2O.HBr$, ölig, Schmelzp.: 5,5° (HERCZ, *A.* 166, 267).

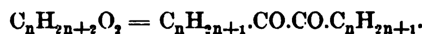
19. Keton $C_{35}H_{70}O$.

Stearon $(C_{17}H_{35})_2O$ (HEINTZ, *J.* 1855, 515, 516). *Bildung.* Bei der Destillation der Stearinsäure für sich oder besser mit Kalk. — Blättchen, selbst in kochendem Alkohol oder Aether schwer löslich. Schmelzp.: 87,8°. — Brom bildet krystallinisch-blättriges Dibromostearon $C_{35}H_{68}Br_2O$. Schmelzp.: 72°.

20. Keton $C_{53}H_{106}O$.

Cerotinon $(C_{26}H_{53})_2.CO$ (BRÜCKNER, *J. pr.* 57, 17). *Bildung.* Bei der Destillation von cerotinsaurem Blei. — Krystallisirt aus Aether in Blättern. Schmelzp.: 62°.

XXX. Diketone



$C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n+1}.CO.CO.C_nH_{2n+1}$.

Bildung. Beim Behandeln von Säurechloriden mit Natriumamalgam.

Dibutyryl $C_8H_{14}O_2 = C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Chlorbutyryl C_4H_7OCl und Natriumamalgam (FREUND, *A.* 118, 35). — Gelbliches Oel. Siedep.: 245—260°. Zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Buttersäure und eine bei 175—185° siedende Flüssigkeit $C_7H_{14}O$. Letztere verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfit.

Diisovaleryl $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in Isovalerylchlorid $C_5H_9O.Cl$, das vorher mit 5 Vol. Aether verdünnt ist (BRÜHL, *B.* 12, 318). — Gelbliches Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270—280°. Destillirt unzersetzt bei 210—220° unter einem Druck von 80—100 mm. Lässt man Natriumamalgam auf eine mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von Diisovaleryl einwirken, so erhält man eine bei 220° siedende Flüssigkeit $C_{10}H_{20}O$.

XXXI. Substitutionsprodukte der Fettsäuren.

1. Chlorderivate.

Chlor wirkt auf die Fettsäuren substituirend ein, und zwar um so leichter, je höher das Molekulargewicht der Säure ist. Bei der Essigsäure muss die Einwirkung durch zugesetztes Jod oder anfängliches Arbeiten im Sonnenlicht eingeleitet, resp. beschleunigt werden. Das Chlor geht vorzugsweise an das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom. — Eine andere Methode der Darstellung von substituirten Fettsäuren beruht in der Einwirkung von PCl_5 auf Salze der Oxysäuren. $[CH_3.CH(OH).CO_2]_2Ca + 2PCl_5 = 2CH_3.CHCl.COCl + 2CaCl_2 + 2POCl_3$. Das entstandene Säurechlorid wird mit Alkohol (oder Wasser) zerlegt. Man erhält den Ester oder die freie gechlorte Säure.

Die gechlorten Fettsäuren sind starke Säuren, deren Salze aber wenig beständig sind. Die Lösungen derselben müssen im Vacuum verdunstet werden, da beim Kochen gewöhnlich Zersetzung unter Bildung von Chlormetall eintritt. Das Chlor wird dabei gegen Hydroxyl ausgetauscht und Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ gebildet. $C_nH_{2n-1}ClO_2 + KHO = C_nH_{2n-1}(OH)O_2 + KCl$. Schon durch anhaltendes Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser werden die einfach gechlorten Fettsäuren völlig zerlegt in HCl und Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ (THOMSON, *A.* 200, 75). Durch Behandeln mit KCN, KSH, K_2SO_3 u. a. wird in den gechlorten Säuren das Chlor gegen CN, SH, SO_3H u. s. w. ausgetauscht.

Leichter als auf Säuren wirkt das Chlor auf manche Säurederivate, wie Chloride, Nitrile, ein. Durch Zerlegen dieser Körper mit Wasser werden dann ebenfalls substituirte Fettsäuren erhalten.

1. Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure) $CClHO_2$. Nur die Ester dieser Säure sind existenzfähig. Man erhält sie beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Alkohole. $COCl_2 + CH_4O = CClO_2.CH_3 + HCl$ (DUMAS, *A.* 10, 277).

Methylester $CH_3.CClO_2$. Siedep.: 66,5—67,5° (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 965), 73° (BUTLEROW, *J.* 1863, 474).

Perchlorameisensäuremethylester $CCl_3.CClO_2$. (Siehe S. 186.)

Aethylester $C_2H_5.CClO_2$. *Darstellung.* Auf den Boden eines 10 Liter fassenden Ballons von weifsem Glase wird einerseits (im Sonnenlichte) trocknes CO, andererseits trocknes Chlor in gleich raschem Strome geleitet. Das Gasgemisch wird auf den Boden eines gleich grofsen Ballons und von da in gut gekühlten absoluten Alkohol geleitet (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 150). — Erstickend riechende Elüssigkeit. Siedep.: 94°; spec. Gew. = 1,133 bei 15°. Zerfällt bei vielen Reaktionen (WILM, WISCHIN) in C_2H_5Cl und CO_2. Natrium wirkt nach der Gleichung: $2CClO_2.C_2H_5 + Na_2 = 2NaCl + CO + (C_2H_5)_2CO_3$; Zinkmethyl: $2CClO_2.C_2H_5 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 2CO_2$ (BUTLEROW, *J.* 1863, 474). Mit Alkohol setzt sich Chlorameisensäureester schon bei gewöhnlicher Temperatur in HCl und Kohlensäureester um. $CClO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2CO_3 + HCl$. Ammoniak (und überhaupt Ammoniakderivate) wirkt lebhaft ein und bildet Carbaminsäureester; mit Harnstoff erhält man Allophansäureester.

Perchlorameisenäthylester $C_2Cl_5.CClO_2$. (Siehe S. 186.)

Propylester $C_3H_7.CClO_2$ (RÖMER, *B.* 6, 1101). Siedet unter Zersetzung bei 120 bis 130°.

Dimethylamid der Chlorameisensäure $C_3H_6ClNO = ClCO.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Dimethylamin in mit $COCl_2$ gesättigtes Benzol (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1162). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 165°. Leicht löslich in Aether, C_6H_6, CS_2. Wird von Wasser allmählich zersetzt in HCl, CO_2 und Dimethylamin. Sehr reaktionsfähig: giebt mit Dimethylamin Tetramethylharnstoff $CO[N(CH_3)_2]_2$ u. s. w.

2. Chloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylen und ClO_2 (PEBAL, *B.* 11, 2188). Essigsäureanhydrid zerfällt durch Chlor bei 100° in Chloressigsäure und Chloracetyl. $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3OCl$ (GAL, *A.* 122, 374). — *Darstellung.* Durch erhitzte Essigsäure wird im Sonnenlichte Chlor geleitet (R. HOFFMANN, *A.* 102, 1). 500 ccm Essigsäure mit so viel Wasser versetzt, dass sie bei 0° nicht erstarrt, wird mit 50 g Jod gemengt und unter Erhitzen Chlor eingeleitet. Die durch Rektificiren gereinigte Säure hält noch etwas Jodessigsäure (MÜLLER, *A.* 133, 156). Chlor wirkt auf mit Jod versetztes Chloracetyl sehr lebhaft ein. Man zersetzt das Produkt mit der äquivalenten Menge Wasser (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 234). — Die flüssige Chloressigsäure erstarrt zu nadelförmigen Krystallen; beim langsamen Erstarren bilden sich rhombische Tafeln. Schmelzp.: 62°; Siedep.: 185—187°; spec. Gew. (im flüssigen Zustande) = 0,3947 bei 73°. Zerfliefst an der Luft. Löst sich sehr leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Zersetzt sich beim anhaltenden Erhitzen mit Wasser vollständig in HCl und Glykolsäure (BUCHANAN, *B.* 4, 340 und 863). Die Säure und namentlich ihr Dampf sind ätzend sauer und zerstören die Oberhaut. — Verhalten der Chloressigsäure gegen Basen: SCHREIBER, *J. pr.* (2) 13, 436. Hydroxyde einwerthiger Metalle (KHO u. s. w.) zerlegen Chlosessigsäure wesentlich in Chlormetall und Glykolsäure, Hydroxyde zweiwerthiger Metalle (BaH_2O_2 ...) bilden vorwiegend Diglykolsäure $C_4H_6O_5$. Ist die Base aber in Wasser schwer- oder unlöslich, so wiegt die Wirkung des Wassers vor, d. h. es entstehen HCl und Glykolsäure.

Salze: HOFFMANN. $KC_2H_2ClO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. — $K.C_2H_2ClO_2 + C_2H_3ClO_2$. Krystallschuppen, in Wasser schwer löslich. — $Ba(C_2H_2ClO_2)_2 + 2H_2O$. Prismatische Krystalle, zersetzt sich nur wenig beim Abdampfen und eignet sich daher zur Abscheidung der Chloressigsäure als Salz, zumal es in kaltem Wasser bedeutend weniger löslich ist als in heifsem. — $Ag.C_2H_2ClO_2$. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem, woraus es in Schuppen krystallisirt. Verpufft bei 110—120°.

Methylester $CH_3.C_2H_2ClO_2$ (HENRY, *B.* 6, 743). *Bildung.* Eine Lösung von Chloressigsäure in Holzgeist wird mit HCl gesättigt. — Siedep.: 130° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8); 129° (P. MEYER, *B.* 8, 1152); spec. Gew. = 1,22 bei 15°.

Aethylester $C_2H_5.C_2H_2ClO_2$ (WILLM, *A.* 102, 109). *Darstellung.* 200 g Chloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g Schwefelsäure werden 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt (CONRAD, *A.* 188, 218). — Siedep.: 143,5° (WILLM); 144—146°; spec. Gew. = 1,1585 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 209). Bildet mit Ammoniak Chloracetamid. — Beim Erhitzen mit Methylsulfid auf 100° entseht eine Verbindung $ClCH_2.CO_2C_2H_5 + (CH_3)_2S$(?) (LETTS, *J.* 1878, 686).

Chloressigsaues Chloräthyl $C_4H_6Cl_2O_2 = CH_2Cl.CH_2.O.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Aethylen und Cl_2O (MULDER, BREMER, *B.* 11, 1958). — Siedet nur im Vacuum unzersetzt bei 140—145°. Beim Kochen mit Wasser wird Chloressigsäure gebildet.

Propylester $C_3H_7.C_2H_2ClO_2$. Siedep.: 161° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8).

Chlorid $C_2H_2Cl_2O = CH_2ClCOCl$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Chlor im Sonnenlicht (WÜRTZ, *A.* 102, 95); aus Chloracetyl, Chlor und Jod (JAZUKOWITSCH). —

Darstellung. Man lässt PCl_3 auf bis 100° erhitzte Chloressigsäure tropfen (WILDE, *A.* 130, 372). — Siedep.: 105—106°; spec. Gew. = 1,495 bei 0° (WÜRTZ).

Bromid $CH_2Cl.COBr$ (WILDE, *A.* 132, 173; GAL, *A.* 132, 180). *Darstellung.* Zu 94 Thln. Chloressigsäure und 15 Thln. rothen Phosphor bringt man allmählich 160 Thle. Brom. — Siedep.: 127°; (133—135°, G.); spec. Gew. = 1,913 bei 9°.

Amid $CH_2Cl.CO.NH_2$. *Darstellung.* Man vermischt ohne zu schütteln 1 Vol. Chloressigester mit 2 Vol. concentrirtem Ammoniak. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallmasse wird aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW *Z.* 1871, 5). — Dicke prismatische Krystalle, Schmelzp.: 119,5° (M., J.). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 224—225° bei 743 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). Löslich in 10 Thln. Wasser bei 24° und in 10,5 Thln. absolutem Alkohol bei 24°, woraus es in breiten Blättern krystallisirt (WILLM, *A.* 102, 111). — Verhalten gegen PCl_5: WALLACH *A.* 184, 30. — $(C_2H_2ClO.NH)_2Hg$. Nadeln, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht (M., J.).

Nitril $CH_2Cl.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5. — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 123—124°; spec. Gew. = 1,204 bei 11,2° (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732). Siedet nicht unzersetzt bei 126—127°; spec. Gew. = 1,193 bei 20° (ENGLER, *B.* 6, 1003).

Phosphid $CH_2Cl.CO.PH_2$ (STEINER, *B.* 8, 1179). *Bildung.* PH_3 wird in das Chlorid $CH_2Cl.COCl$ geleitet. — Weifses Pulver, zerfällt in feuchtem Zustande langsam in PH_3 und Chloressigsäure.

Aldehyd $CH_2Cl.CHO$. *Bildung.* Aus Dichloräther und concentrirter Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 4, 216); aus Chlorvinyl C_2H_3Cl, HClO und HgO (GLINSKY, *Z.* 1867, 678). — *Darstellung.* Chlorvinyl wird unter heftigem Schütteln in ein abgekühltes Gemisch von HClO und HgO geleitet. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich Krystallkrusten der Verbindung $C_2H_3ClO + Hg_2Cl_2$ aus, die bei 96° schmelzen (GLINSKY, *Z.* 1868, 617). Durch H_2S oder Destillation mit HCl gewinnt man daraus den freien Aldehyd (GLINSKY, *Z.* 1870, 647). — Monochloraldehyd ist flüssig und nicht unzersetzt flüchtig, an der Luft geht er in Chloressigsäure über. Mit Wasser bildet er ein Hydrat $C_2H_3ClO + \frac{1}{2}H_2O$, das aus Aether in Tafeln krystallisirt und bei 64—75° schmilzt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung und liefert mit KCy ein Oel $C_2H_3ClO.C_2H_3CNO$, das mit HCl in Essigsäure und Chlormilchsäure zerfällt (GLINSKY, *Z.* 1870, 513; *B.* 6, 1256). — $C_2H_3ClO.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (G., *Z.* 1870, 649).

Gechlortes Methyläthylacetal $CH_2Cl.CH.{OCH_3 \atop OC_2H_5}$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Natriummethylat (LIEBEN, *A.* 146, 202). — Flüssig. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 1,056 bei 13,5°.

Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$. Siehe S. 240.

Chloraldehyd-Alkoholat $C_4H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH{OH \atop OC_2H_5}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dichloräther mit dem 7fachen Vol. Wasser auf 115—120° (ABELJANZ, *A.* 164, 217). — Siedet bei 93—95° (95—96°, JACOBSEN, *B.* 4, 216), geht aber durch wiederholte Destillation in das Condensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (Siedep.: 163—165°) über, welches durch Schwefelsäure in Chloraldehyd und Aethylschwefelsäure gespalten wird (Siehe S. 140.) — Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser entstehen aus Chloraldehydalkoholat Chloraldehyd, resp. Glykolaldehyd und Alkohol.

Chloraldehyd-Essigester $C_6H_{11}ClO_3 = CH_2Cl.CH.{OC_2H_3O \atop OC_2H_5}$ (BAUER, *A.* 134, 176). *Bildung.* Aus Dichloräther und Silberacetat. — Siedep.: 170°.

Chloraldehyd-Chloracetyl $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_3O$. *Bildung.* Durch Reduktion von Chloral-Chloracetyl mit Zink und Essigsäure (CURIE, MILLIET, *B.* 9, 1611). — Flüssig. Siedep.: 146—148°; beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen HCl, Essigsäure und braune Flecken.

Keton $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$. Siehe symmetrisches Dichloraceton.

Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2 = CHCl_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Chloriren von Essigsäure (MAUMENÉ, *A.* 133, 154; MÜLLER, *A.* 133, 159). Perchloräthylen C_2Cl_4 und Natriumalkoholat geben bei 120° Dichloressigester (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). $CCl_2:CCl_2 + C_2H_5ONa + H_2O = CHCl_2.CO_2C_2H_5 + NaCl + HCl$. Aus Chloral und Cyankaliumlösung (WALLACH, *A.* 173, 295) $CCl_3.CHO + KCN + H_2O = CHCl_2.CO_2H + KCl + CNH$. Wendet man alkoholische Lösungen an, so erhält man Dichloressigester. — *Darstellung.* Man kocht 84 g gelbes Blutlaugensalz, 50 g Chloralhydrat und 250 g Wasser 1—2 Stunden lang am Kühler, filtrirt, wäscht mit 200 ccm kochendem Wasser und kocht, bis

alles Blutlaugensalz zerlegt ist. Hierauf wird zur Trockne verdampft und das dichloressigsaure Kalium mit Alkohol ausgezogen (WALLACH, *B.* 10, 1526). Man trocknet es und zerlegt es in einer Röhre mit Salzsäuregas (WALLACH, *B.* 9, 1212). — Aetzend saure Flüssigkeit; Siedep.: 189—191°. Wird unter 0° fest. Spec. Gew. = 1,5216 bei 15° (MAUMENÉ). — Das Kaliumsalz $KC_2HCl_2O_2$ krystallisirt aus Alkohol in Blättern (WALLACH). — AgA. Schwer löslicher Niederschlag. Zerfällt beim Erwärmen in CO, CO_2, AgCl u. s. w. (MAUMENÉ).

Methylester $CH_3.C_2HCl_2O_2$. Siedep.: 142—144° (WALLACH, *A.* 173, 299).

Aethylester $C_2H_5.C_2HCl_2O_2$. *Darstellung.* Man fügt zu einer Lösung von 50 g Chloralcyanhydrat in absolutem Alkohol allmählich eine möglichst concentrirte Lösung von 16 g KOH. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser gefällt (WALLACH, *B.* 10, 1527). — Aequivalente Mengen Chloralcyanhydrat und trocknes Natriumacetat werden mit Alkohol gelinde erwärmt (WALLACH, *B.* 10, 2123). — Flüssig. Siedep.: 156° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,2821 bei 20° gegen Wasser von 4° (BRÜHL, *A.* 203, 22). — Geht beim Behandeln mit Silber oder Natrium in Maleïnsäureester $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$ über. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium in dichloressigsaures Kalium und dann in Essigsäure und Oxalsäure (CLAUS, *B.* 11, 496 und 1044).

Isobutylester $C_4H_9.C_2HCl_2O_2$. Siedep.: 182—184° (WALLACH).

Amid $C_2HCl_2O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und alkoholischen Ammoniak (GEUTHER, *J.* 1864, 317); beim Schütteln einer concentrirten wässrigen Lösung von Chloralcyanhydrat $C_2HCl_3O.CNH$ mit wässrigem Ammoniak (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1066). — Große rhombische Säulen; Schmelzp.: 96° (G.); 98° (P.; F.); Siedep.: 233—234° bei 745 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). — PCl_5 wirkt auf das Amid und bildet den schön krystallisirten, aber sehr unbeständigen Körper $CHCl_2.CCl.N.POCl_2$ (WALLACH, *A.* 184, 28).

Aethylamid $C_4H_7Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH(C_2H_5)$. Krystalle. Schmelzp.: 57°; Siedep.: 225—227°. Unlöslich in Wasser. — Bei der Einwirkung von PCl_5 entstehen: 1) Das Chlorid $CHCl_2.CCl_2.N(C_2H_5).POCl_2$; Siedep.: 140—150°, und 2) das Imidchlorid $CHCl_2.CCl:N(C_2H_5)$; Siedep.: 161—164° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 13, 517).

Nitril $CHCl_2.CN$. Flüssig. Siedep.: 112—113°; spec. Gew. = 1,374 bei 11,4° (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732).

Aldehyd $CHCl_2.CHO$ (PATERNÒ, *Z.* 1868, 667). *Bildung.* Bei der Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure. — *Darstellung.* Ein Volum Dichloracetal wird mit 2 Vol. Vitriolöl, das vorher mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, aus dem Oelbade bei 140—145° destillirt (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 29). — Flüssig. Siedep.: 88—90°. Bei Gegenwart von etwas Salzsäure verwandelt er sich mit der Zeit in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse, die auf 120° erhitzt, wieder in den flüssigen Dichloraldehyd übergeht. Im Gegensatz zu Monochloraldehyd oxydirt sich der Dichloraldehyd nicht an der Luft. Rauchende Salpetersäure führt ihn aber leicht in Dichloressigsäure über. — PCl_5 erzeugt Acetylenchlorid $C_2H_2Cl_4 = CHCl_2.CHCl_2$ (Siedep.: 147°) (PATERNÒ, PISATI, *Z.* 1871, 385). Ist der Aldehyd stark salzsäurehaltig, so erhält man mit PCl_5 den Körper $C_4H_4Cl_6O = 2C_2H_2Cl_2O + PCl_5 - POCl_3$. Derselbe bildet ein bei 250° siedendes Oel, das durch alkoholisches Kali in die Verbindung $C_4H_2Cl_4O$ (Siedep.: 196°) übergeht. Letztere verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem Bromid $C_4H_2Cl_4Br_4O$ (Schmelzp.: 60°) (PATERNÒ, *Z.* 1869, 393).

Paradichloraldehyd $(C_2H_2Cl_2O)_n$ bildet sich, wenn der gewöhnliche Dichloraldehyd mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt. Er entsteht daher sofort aus Dichloracetal, wenn das Gemenge desselben mit Schwefelsäure in der Kälte stehen bleibt. Man wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um (JACOBSEN, *B.* 8, 87). — Hexagonale Pyramiden. Schmelzp.: 129—130°; spec. Gew. = 1,69. Sublimirt bei 210 bis 220° unter Bildung von wenig gewöhnlichem Dichloraldehyd. Die totale Umwandlung in Letzteren erfolgt beim Erhitzen im Rohr auf 240—245°, oder mit conc. H_2SO_4 auf 120—130°. Leicht löslich in heißem Alkohol; spurenweise löslich in siedendem Wasser.

Trichloressigsäure $CCl_3.CO_2H$. *Bildung.* Aus Essigsäure und Chlorgas im Sonnenlichte (DUMAS, *A.* 32, 101); bei der Oxydation des Chlorals mit rauchender Salpetersäure (KOLBE, *A.* 54, 183); beim Einwirken von Chlor, in der Sonne, auf unter Wasser befindliches Perchloräthylen, $CCl_2:CCl_2 + 2H_2O + 2Cl = CCl_3.CO_2H + 3HCl$ (KOLBE). — *Darstellung.* Ein Thl. Chloralhydrat und 3 Thle. rauchende Salpetersäure bleiben 3—4 Tage lang im Sonnenlichte stehen, bis sich keine rothen Dämpfe entwickeln. Dann wird destillirt (CLERMONT, *Z.* 1871, 349; JUDSON, *B.* 3, 782). Zu einer concentrirten Lösung von (2 Mol.) Chloral gießt man die Lösung von (1 Mol.) Kaliumpermanganat, filtrirt vom Hyperoxyd ab, übersättigt mit Phosphorsäure und destillirt (CLERMONT, *B.* 9, 191).

Zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche Rhomboëder. Schmelzp.: 52,3°; Siedep.: 195° (CLERMONT); spec. Gew. = 1,617 bei 46° (H_2O von 15° = 1) (DUMAS). Kaliumamalgam und Wasser bilden Essigsäure (MELSENS). Zerfällt beim Kochen mit Ammoniak oder Kali in CO_2 und Chloroform. $CCl_3CO_2H = CCl_3H + CO_2$. Aus Natriumalkoholat und Trichloressigsäure entstehen NaCl, Na_2CO_3 und ameisensaures Natrium. Trichloressigester und Natriumalkoholat setzen sich erst in der Wärme um zu Orthoameisensäureester $CH(OC_2H_5)_3$, äthylkohlensaurem Natrium $Na(C_2H_5)CO_3$ und NaCl (KLIEN, *J.* 1876, 521). Kaliumsulfit erzeugt das Kaliumsalz der Sulfochloressigsäure, $CHCl.(SO_3K).CO_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$ (RATHKE, *A.* 161, 166). — Die Salze der Trichloressigsäure sind meist in Wasser leicht löslich. — Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes treten Trichloracetylchlorid $C_2Cl_3O.Cl$, freie Trichloressigsäure, Trichloressigsäureanhydrid, CO, CO_2, $COCl_2$, NaCl und wenig C_2Cl_6 auf (HENRY, *B.* 12, 1844).

Salze: DUMAS; CLERMONT, *J.* 1871, 550; 1872, 496; 1873, 535; JUDSON. — $NH_4.C_2Cl_3O_2 + 2H_2O$. Schuppen (D.). Schmelzp.: 80°. Wird bei 160° wasserfrei. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in NH_4Cl, $COCl_2$ und CO (MALAGUTI, *A.* 56, 287). — $NH_4.C_2Cl_3O_2.C_2Cl_3O_2$. Oktaëdrische Krystalle (C.). — $Li\bar{A} + 2H_2O$. Zerfließliche Prismen (C.). — $Na\bar{A} + 3H_2O$ (C.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. (D.). Zerfällt beim Erhitzen mit Brom auf 120° in CO_2 und Bromchloroform. $K.C_2Cl_3O_2 + Br_2 = CO_2 + CCl_3Br + KBr$. Mit Jod entsteht nur etwas Perchloräthan C_2Cl_6 (HOFF, *B.* 10, 678). — $K.C_2Cl_3O_2.C_2Cl_3O_2$. Oktaëder (C.). — $Mg\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Ca\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismatische Nadeln (C.). — $Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$ (C.). — $Ba\bar{A}_2 + 6H_2O$. Breite Blättchen (C.). — $Zn\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen (C.). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus viel Wasser in kleinen Nadeln. — $Hg\bar{A}_2$. Prismatische Nadeln (C.). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Große rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (charakteristisches Salz (J.). — $Tl\bar{A}$. Prismatische Nadeln. — $Tl.C_2Cl_3O_2.C_2Cl_3O_2$ Oktaëder (C.). — $Ni\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Cu\bar{A}_2 + 6H_2O$ (J.). — $Ag\bar{A}$. Kleine Körner oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Der Perchloressigsäuremethylester $CCl_3.C_2Cl_3O_2$ ist identisch mit Perchlorameisensäureäthylester $C_2Cl_5.CClO_2$ (s. S. 186).

Aethylester $C_2H_5.C_2Cl_3O_2$. Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,369 bei 15° (CLAUS, *A.* 191, 58); 166° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,3826 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 22). — Zerfällt beim Erhitzen mit KCy und absolutem Alkohol in CO_2 und Chloroform (CLAUS). — Isomeres essigsaures Trichloräthyl $C_2H_2Cl_3.C_2H_3O_2$ s. S. 232.

Perchloressigsäureäthylester $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2$. *Darstellung.* Man leitet anhaltend Chlor durch Essigäther, zuletzt in der Sonne, und bringt dann die Flüssigkeit in eine große mit Chlor gefüllte Flasche und setzt diese der Sonne aus (LEBLANC, *A. ch.* [3] 10, 200). — Nicht unzersetzt bei 245° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,79 bei 25°. Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich in HCl und Trichloressigsäure, mit Weingeist sofort in Trichloressigester und HCl. Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung von Trichloracetamid. Durch eine auf 400° erhitzte Röhre geleitet, zerfällt der Ester in Trichloracetylchlorid: $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2 = 2CCl_3.COCl$. Ebenso zum Theil beim Destilliren (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 57; CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 304).

Isobutylester $C_4H_9.C_2Cl_3O_2$. Siedep.: 187—189° (JUDSON).

Chlorid $C_2Cl_3O.Cl$. *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren von Aether, zuletzt in der Sonne: $(C_2H_5)_2O + 20Cl = C_2Cl_4O + C_2Cl_6 + 10HCl$ (REGNAULT; MALAGUTI); bei der Destillation von Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ (S. 139), oder von Perchloressigester. Aus C_2Cl_4 und SO_3 bei 150°: $C_2Cl_4 + SO_3 = C_2Cl_4O + SO_2$ oder von C_2Cl_6 und SO_3: $C_2Cl_6 + 2SO_3 = C_2Cl_4O + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, *Z.* 1870, 380). — *Darstellung.* Aus Trichloressigsäure und PCl_3 (GAL., *Bl.* 20, 11). Aus Chloracetyl und 3 Mol. PCl_5 oder durch Ueberleiten von Salzsäuregas über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und P_2O_5 (FRIEDERICI, *B.* 11, 1971). — Flüssig. Siedep.: 118° (cor.); spec. Gew. = 1,6291 bei 16,2°; = 1,6564 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 189). (Ausdehnungscoëfficient: THORPE). Verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Alkalien wie Perchloressigester.

Bromid $CCl_3.COBr$. *Bildung.* Aus PBr_3 und Trichloressigsäure. — Flüssig; Siedep.: 143° (GAL., *J.* 1873, 536). Spec. Gew. = 1,900 bei 15° (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 196).

Jodid $CCl_3.COJ$. *Bildung.* Aus PJ_3 und Trichloressigsäure. — Flüssig; siedet gegen 180° (GAL.).

Cyanid $CCl_3.CO.CN$. *Bildung.* Aus dem Bromid $CCl_3.COBr$ und Cyansilber bei 100° (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 196). — *Darstellung.* Man kocht äquivalente Mengen $CCl_3.COBr$ und $HgCy_2$ und fraktionirt das Produkt (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1936). — Unangenehm riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 121—122° (C., A.); spec. Gew. = 1,559 bei 15°. Wird von Wasser heftig zersetzt in HCy und Trichlor-

essigsäure. Wird von concentrirter Kalilauge langsam unter Bildung von NH_3 und KCN zersetzt. Zerfällt mit HCl in NH_4Cl und Isotriglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$.

Polymeres Cyanid $(CCl_3.CO.CN)_x$. *Bildung.* Aus Trichloracetylbromid und Cyansilber bei 150°, neben dem normalen Cyanid (HOFFERICHTER). — Große quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Blausäure.

Anhydrid $(C_2Cl_3O)_2O$. Entsteht in kleiner Menge, neben dem Chlorid, bei anhaltendem Kochen von Trichloressigsäure mit PCl_5 (BUCKNEY, THOMSEN, *B.* 10, 698), oder durch abwechselndes Behandeln von Trichloressigsäure mit P_2O_5 und mit $C_2Cl_3O.Cl$ (CLERMONT, *Bl.* 30, 505). — Flüssig; Siedep.: 222—224°. Zieht mit großer Begierde Wasser an, dabei in Trichloressigsäure übergehend.

Amid $CCl_3.CONH_2$. *Bildung.* Aus Perchlorameisensäureäthylester, Perchloressigsäureester oder Perchloräther und Ammoniak (MALAGUTI, *A.* 56, 286; CLOËZ, *A.* 60, 261). — *Darstellung.* Aus Trichloressigester und NH_3. — Krystallisirt aus kochendem Wasser in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 135—136°; Siedep.: 238—239°. Leicht löslich in Weingeist, noch leichter in Aether, sehr wenig in Wasser.

Bei Gegenwart von wenig Wasser und an der Sonne wirkt Chlor auf Trichloracetamid ein und erzeugt das gechlorte Amid $CCl_3.CONHCl$. Dasselbe bildet zum Theil unzersetzt siedende Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Einbasische Säure. Löst sich unzersetzt in kalten Alkalien, damit krystallisirte Salze bildend. Beim Kochen mit Aetzkali zerfällt es: $CCl_3.CO.NHCl + 7KHO = 4KCl + K_2CO_3 + KCHO_2 + NH_3 + 2H_2O$ (CLOËZ).

Trichloracetamid und PCl_5 bilden den Körper $C_2Cl_6NPO = CCl_3.CClN.POCl_2$. Blättrige Krystallmasse; Schmelzp.: 78—81°; Siedep.: 255—259°. Sehr unbeständig (WALLACH, *A.* 184, 23).

Phosphid $CCl_3.CO.PH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und PH_3 (CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 309). — Krystallschuppen, unlöslich in Wasser, wenig in Weingeist oder Aether.

Aethylamid $C_4H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.NH(C_2H_5)$. Große Tafeln. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 229—230°. — Liefert beim Behandeln mit PCl_5 das flüssige Imidchlorid $CCl_3.CCl:N(C_2H_5)$, welches mit Wasser wieder Trichloracetäthylamid regenerirt (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 23, 517).

Nitril $CCl_3.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732; durch Chloriren von Acetonitril bei Gegenwart von Jod (BECKURTS, *B.* 9, 1594). — Flüssig; Siedep.: 83—84°; spec. Gew. = 1,439 bei 12,2° (BISSCH.).

Aldehyd (Chloral) $CCl_3.CHO$. *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren von absolutem Alkohol (LIEBIG, *A.* 1, 189); bei der Destillation von Stärke (oder Zucker) mit Braunstein und Salzsäure (STÄDELER, *A.* 61, 101); beim Chloriren von wässrigem Aldehyd, erst in der Kälte und dann beim Erwärmen (PINNER, *B.* 4, 256; WÜRTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679). Durch Erhitzen von Trichloracetal mit Schwefelsäure auf 150° (PATERNÒ, *A.* 150, 256). Aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ durch Destilliren mit conc. H_2SO_4 oder Erhitzen mit Wasser auf 100° im Rohr (WÜRTZ, VOGT). — *Darstellung.* Man leitet Chlorgas durch absoluten Alkohol, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen, zuletzt bis zum Kochen. Das erhaltene Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$ (PERSONNE, *Z.* 1870, 172 und 351) wird mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure geschüttelt, das freie Chloral abgehoben und über $CaCO_3$ rektificirt. Durch Zusetzen von Wasser führt man es in Chloralhydrat über, das aus CS_2 (Ligroïn, $CHCl_3$, Terpentinöl, FLÜCKIGER, *Z.* 1870, 432) umkrystallisirt wird. — Als Nebenprodukte erhält man bei der Chloralbereitung Chloräthyliden $CH_3.CHCl_2$, Aethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2Cl$ und gechlortes Aethylenchlorid $C_2H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°) (KRÄMER, *B.* 3, 257), welche sich in den Vorlagen condensiren.

Die Bildung des Chlorals aus Alkohol erklärt sich durch eine zunächst oxydirende Wirkung des Chlors auf Alkohol. Der entstehende Aldehyd vereinigt sich im Momente des Freiwerdens mit Alkohol zu Acetal, und Letzteres wird dann zu Trichloracetal chlorirt. Die freie Salzsäure spaltet endlich das Trichloracetal in C_2H_5Cl und Chloralalkoholat (LIEBEN, *B.* 3, 910). — I. $CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl$. — II. $CH_3.CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$. — III. $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 6Cl = CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + 3HCl$. — IV. $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_2H_5Cl + CCl_3.CH.OH.OC_2H_5$. — Nach WÜRTZ und VOGT bildet der Aldehyd mit Alkohol und HCl zunächst Monochloräther. $CH_3.CHO + HCl + C_2H_5.OH = CH_3.CHCl.(OC_2H_5) + H_2O$. Dieser geht durch Chloriren in Tetrachloräther über $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$, welcher durch Alkohol in Trichloracetal übergeführt wird, mit Wasser aber in Chloral und C_2H_5Cl zerfällt.

Quantitative Bestimmung des Chlorals. Etwa 5 g Chloralhydrat werden in Wasser gelöst, überschüssiges (etwa 35 ccm) Normalnatron (40 g NaOH im Liter) zugegeben und der Ueberschuss des freien Natrons mit Normalsäure titrirt (165,5 g Chloralhydrat neutralisiren 1000 ccm Normalnatron: $C_2Cl_3HO + NaHO = CHNaO_2 + CHCl_3 + H_2O$). Ist das Chloral salzsäurehaltig, so wird seine Lösung zuvor mit $CaCO_3$ geschüttelt (V. MEYER, HAFFTER, *B.* 6, 600).

Das freie Chloral ist eine bei 97,2° (corr.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,5418 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 191); = 1,52813 bei 9,4°. (Ausdehnungscoëfficient: THORPE). Siedep.: 96—97° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,5121 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 11). — Leicht löslich in Wasser.

Concentrirte wässrige Alkalien spalten das Chloral schon in der Kälte in Chloroform und ameisensaures Alkali. Alkoholisches Kali bildet $CHCl_3$ und Ameisensäureester (KEKULÉ, *A.* 119, 188). (Darstellung von reinem Chloroform.) Durch Zink und Salzsäure wird Chloral in Aldehyd übergeführt (PERSONNE, *A.* 157, 113); rauchende Salpetersäure oxydirt zu Trichloressigsäure (KOLBE). Chloral fällt nicht die Silberlösung; beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung wird aber Silber mit Spiegelbildung reducirt (STÄDELER, *A.* 106, 253). — Chlor ist selbst in der Sonne ohne Wirkung auf Chloral. Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entstehen $CCl_3.COBr$, CCl_3Br, CO und HBr (OGLIALORO, *B.* 7, 1461). PCl_5 erzeugt Pentachloräthan C_2HCl_5 (PATERNÒ, *A.* 151, 117); PCl_3Br_2 bildet $C_2HCl_3Br_2$ (PATERNÒ, *J.* 1871, 512). P_2S_5 entzieht dem Chloral Wasser und hinterlässt Trichloräthylen C_2HCl_3 (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 81). — Rauchende Schwefelsäure verbindet sich in der Kälte mit Chloral; beim Erwärmen entsteht Chloralid. — Jodkalium wirkt auf Chloral, bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung von Jod und Chloroform ein. Beim Erhitzen von Chloral mit Jodsäure und Wasser auf 100° entstehen CO_2, $CHCl_3$, JCl_3 und Jod (AMATO, *J.* 1875, 473).

Metachloral. Bei spurenweiser Gegenwart von Beimengungen geht das Chloral allmählich in amorphes, in Wasser unlösliches Metachloral über. Schneller erfolgt die Umwandlung durch Stehenlassen mit 6 Thln. Vitriolöl. Dasselbe verhält sich gegen Alkalien und concentrirter Salpetersäure wie Chloral. Durch Destillation bei 180° geht es völlig in gewöhnliches Chloral über (KOLBE, *A.* 54, 183). — Wasserfreies Trimethylamin wirkt lebhaft polymerisirend auf Chloral ein. Es entstehen offenbar mehrere polymere, feste Chlorale. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Aetheralkohol liefert das Produkt gewöhnliches Chloralalkoholat (MEYER, DULK, *A.* 171, 76).

Chloralhydrat $C_2HCl_3O + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$. Chloral verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit Wasser. Das Hydrat bildet monokline (GROTH, *B.* 5, 670) Tafeln. Schmelzp.: 57° (MEYER, DULK, *A.* 171, 75); Siedep.: 97,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,5745 bei 66° (H_2O von 4° = 1, JUNGFLEISCH u. a., *Z.* 1870, 352); = 1,901 bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, *B.* 12, 252); 1,818 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Dampfdichte = 2,76, entsprechend 4 Vol., d. h. es tritt eine völlige Spaltung in Chloral und Wasser ein. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 45 Thln. CS_2 bei 15—18° und in 4—5 Thln. siedendem CS_2 (FLÜCKIGER). Durch Schütteln mit conc. H_2SO_4 geht es sofort in wasserfreies Chloral über.

Bei raschem Verdunsten einer Lösung von wasserfreiem Chloral in Eisessig über Schwefelsäure entsteht ein isomeres Chloralhydrat, das bei 80° schmilzt, sich dem gewöhnlichen sehr ähnlich verhält und offenbar in Letzteres überzugehen vermag. Beim langsamen Verdunsten der essigsauren Lösung krystallisirt das gewöhnliche Chloralhydrat (MEYER, DULK, *A.* 171, 74).

Chloralhydrat verhält sich den Reagentien gegenüber wie wasserfreies Chloral. Beim Erhitzen mit 5 Thln. concentrirtem Glycerin destilliren $CHCl_3$, Ameisensäure und Allylformiat (BYASSON, *J.* 1872, 441). Mit Silberoxyd auf 34° erwärmt, entsteht Dichloressigsäure (MAUMENÉ, *Z.* 1866, 96): $C_2HCl_3O + H_2O = HCl + C_2H_2Cl_2O_2$. Ebenso wirkt Cyankaliumlösung (WALLACH).

Chloralhydrat, in Dosen von 1,5—5 g innerlich eingenommen, bewirkt Schlaf und Anästhesie (LIEBREICH, *B.* 2, 269); es tritt hierbei im Harn Urochloralsäure $C_7H_{11}Cl_3O_6$ auf (MERING, MUSCULUS). Chloralhydrat besitzt antiseptische Eigenschaften: eine Albuminlösung wird durch $^1/_2$% Chloralhydrat lange vor Fäulniss geschützt (JACOBSEN, *J.* 1872, 441). Ebenso verhalten sich Blut und Fleisch, indem Chloralhydrat mit den Albuminaten nicht faulende Verbindungen eingeht (PERSONNE, *J.* 1874, 507).

Chloralsulfhydrat $2C_2HCl_3O.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von wasserfreiem Chloral (HAGEMANN, *B.* 5, 154), oder in eine wässrige Lösung von Chloralhydrat (WYSS, *B.* 7, 211). — Mercaptanartig riechende Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether oder Alkohol, schwerer in Chloroform, daraus in Rhomboëdern krystallisirend. Schmilzt bei 127—128° unter Zersetzung

(PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 80). PCl_5 erzeugt C_2HCl_5. — Chloracetyl wirkt substituirend: man erhält das Acetylderivat $C_4H_2Cl_6(C_2H_3O)_2SO_2$, welches aus Alkohol in Prismen krystallisirt und bei 78° schmilzt (WYSS). — Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 3—4 Thln. Wasser mit einer ungenügenden Menge Kaliumsulfhydratlösung wird Schwefel gefällt, und aus dem Filtrat krystallisirt nach einigen Stehen der Körper $C_4H_7Cl_3O_2S$ = $CCl_3.CH(OH).S.CH(OH).CH_3$. Derselbe krystallisirt aus Alkohol, worin er leicht löslich ist, in Rhomboëdern; Schmelzp.: 96—97°. Löst sich in Wasser unter Zersetzung (MICHAEL, *B.* 9, 1267).

Chloral verbindet sich nicht nur mit Weingeist (PERSONNE), sondern auch mit homologen Alkoholen (JACOBSEN, *A.* 157, 243), Glykol und Glycerin (HENRY, *B.* 7, 762), aber nicht mit aromatischen Alkoholen (J.).

Chloralmethylalkoholat $C_2HCl_3O.CH_4O$ = $CCl_3.CH(OH)OCH_3$. — Schmelzp.: 50°; Siedep.: 106° (J.); = 98° (MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

Chloraläthylalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$. Schmelzp.: 56° (J.), 46° (LIEBEN, *B.* 3, 909); Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,143 bei 40° im flüssigen Zustande (M., M.); = 1,3286 bei 66° (H_2O von 4° = 1, JUNGFLEISCH, *Z.* 1870, 352). Löst sich leicht aber langsam im Wasser (Unterschied von Chloralhydrat). Wird aus der wässrigen Lösung durch $CaCl_2$ abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure spaltet in Chloral und Alkohol. Dampfdichte = 3,49 bei 198° (statt 6,68), es tritt demnach völliges Zerfallen ein (LIEBEN).

Chloralmercaptan $C_2HCl_3O.C_2H_6S$. Krystalle (M., M.).

Chloralisoamylalkoholat $C_2HCl_3O.C_5H_{12}O$. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 145—147° (J.); spec. Gew. = 1,2340 bei 25° (im flüssigen Zustande, M., M.).

Chloralcetylalkoholat $C_2HCl_3O.C_{16}H_{34}O$. Mikroskopische Nadeln (J.).

Chloralchloräthyl $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$. Entsteht durch Behandeln von Chloralalkoholat mit PCl_5 (HENRY) und ist identisch mit Tetrachloräther. (Siehe S. 139.)

Chloralessigäther $CCl_3.CH{OC_2H_5 \atop OC_2H_3O}$ (MEYER, DULK, *A.* 171, 69). *Bildung.* Aus Chloralalkoholat und Chloracetyl. — Flüssig; Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,327 bei 11°. Verhält sich gegen alkoholisches Kali und Cyankalium wie Chloral (BUSCH, *B.* 11, 447).

Chloralchloracetyl $C_4H_4Cl_4O_2 = CCl_3.CHCl.OC_2H_3O$ (MEYER, DULK). *Bildung.* Aus wasserfreiem Chloral oder Chloralhydrat und Chloracetyl. — Flüssig; Siedep.: 185°, 188—189° (HÜBNER, *Z.* 1870, 345); spec. Gew. = 1,4761 bei 17°. Geht durch Zink und Essigsäure in ein Derivat des Monochloraldehyds $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_3O$ über. (S. 260.)

Essigsäurechloral $CCl_3.CH(OC_2H_3O)_2$ (MEYER, DULK). *Bildung.* Wasserfreies Chloral und Essigsäureanhydrid werden auf 150° erhitzt. — Flüssig, unlöslich in Wasser. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 1,422 bei 11°. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein.

Chloralammoniak $CCl_3CHO.NH_3$. *Darstellung.* Ammoniakgas wird in eine Lösung von wasserfreiem Chloral in Chloroform geleitet (R. SCHIFF, *B.* 10, 167). — Kleine Nadeln; Schmelzp.: 62—64°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, heifses Wasser zersetzt es in Chloroform und ameisensaures Ammoniak (PERSONNE, *A.* 157, 114). — Beim Kochen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat entsteht Chloralimid $C_2H_2Cl_3N = CCl_3.CH{:}NH$ (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1068). — Eine wässrige Chloralhydratlösung mit Schwefelammonium versetzt, lässt auf Zusatz von Säure ein hellbraunes Pulver fallen $C_{18}H_{24}S_{13}N_4O_6$ = $9C_2HCl_3Cl.H_2O + 16(NH_4)_2S + 2H_2S - 27NH_4Cl + NH_3 + 5S + 12H_2O$. Dasselbe löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkalien. Spec. Gew. = 1,62 (DAVY, *J.* 1875, 473). — Chloral vereinigt sich mit wasserfreiem Aethylamin. Die Verbindung zerfällt bei der Destillation in Chloroform und Aethylformamid (S. 219) $CCl_3.CHO + C_2H_5.NH_2 = CCl_3H + N(C_2H_5)(CHO)H$. — Chloral verbindet sich mit Säureamiden (JACOBSEN, *A.* 157, 245). Die Verbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber durch Alkalien leicht zerlegt.

Chloralacetamid $CCl_3.CH(OH).N(C_2H_3O)H$. *Bildung.* Aus Acetamid und wasserfreiem Chloral; aus Chloralammoniak und Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 168). — Krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 156°. Löst sich reichlich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt beim Destilliren in seine Componenten (WALLACH, *B.* 5, 255). Beim Erhitzen mit Chloracetyl auf 120° entsteht Chloraldiacetamid $CCl_3.CH(OC_2H_3O).N(C_2H_3O)H$. Prismen; Schmelzp.: 117—118°; zerfällt mit warmem Wasser in Essigsäure und Chloralacetamid (SCHIFF). — Eine andere Verbindung von Chloral und Acetamid: Trichloräthylidendiacetamid = $CCl_3.CH[N(C_2H_3O)H]_2$ entsteht beim Erhitzen von Chloral mit Acetonitril $CCl_3CHO + 2CH_3.CN + H_2O = C_6H_9Cl_3N$ [illegible] *Z.* 1871,

712 und *B.* 6, 109; HEPP, *B.* 10, 1651). Dieselbe bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen.

Schwefelsäure-Chloral. Chloral verbindet sich in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure (GRABOWSKI, *B.* 6, 225). Mischt man 1 Thl. Chloral mit 4—6 Thln. rauchender Schwefelsäure, so bildet sich (*B.* 6, 1070) der Körper $C_8H_{14}Cl_{12}S_2O_{15} = C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11}.4H_2O = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + 4H_2O$. Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Aether um, so erhält man die beständige Verbindung $C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16} = 5C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4$. Dieselbe krystallisirt unverändert aus warmem Alkohol, schmilzt bei 70° unter Zersetzung und entsteht auch aus Chloral und Schwefelsäureanhydrid. Sie löst sich nicht in Wasser, zieht aber an der Luft Wasser an und geht in eine weiche Masse über, welche, möglichst kalt mit Chloracetyl behandelt, den Körper $C_8H_{12}Cl_{12}S_3O_{17}(= 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O)$ in bei 92° schmelzenden Nadeln hinterlässt.

Eine Mischung von Chloral mit dem gleichen Volumen stark rauchender Schwefelsäure erstarrt sogleich zu grofsen Krystallen der Verbindung $C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11} = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7$. Dieselbe wird von kaltem Wasser nicht verändert; durch Alkohol wird sie in Schwefelsäure und Chloralalkoholat gespalten. — Wird das Gemenge von Chloral und rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Chloralid (siehe Trichlormilchsäure).

Chloral verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten (STÄDELER, *A.* 106, 253). Die in Blättchen krystallisirende Verbindung $C_2HCl_3O.KHSO_3$ entsteht sogar bei Anwendung von neutralem Kaliumsulfit (RATHKE, *A.* 161, 154). Erwärmt man aber Chloralhydrat mit Kaliumsulfitlösung auf 80°, so krystallisirt zunächst das Salz $CH(SO_3K)_2.CHO + KHSO_3 + H_2O$, und aus der Mutterlauge erhält man $C_6H_{22}Cl_3S_7O_{31}K_7 = [CCl(SO_3K)_2.CHO + KHSO_3] + 2[CHCl(SO_3K).COH + KHSO_3] + 7H_2O$ (RATHKE).

Blausäure-Chloral (Nitril der Trichlormilchsäure) $C_3H_2Cl_3NO = CCl_3.CH(OH).CN$. *Bildung.* Aus Chloral und wasserfreier Blausäure bei 120° (HAGEMANN, *B.* 5, 151). — *Darstellung.* Man digerirt Chloral mit starker Blausäure am Kühler (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 77). — Krystallisirt aus CS_2 (oder Wasser) in dünnen, rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 61°; siedet nicht unzersetzt bei 215—220° (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1059). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Alkalien zersetzen den Körper in $CHCl_3$, CNH und Ameisensäure. Concentrirte Salzsäure erzeugt Trichlormilchsäure. Silbernitrat giebt erst beim Erwärmen einen Niederschlag von AgCy. Mit Ammoniak entsteht Dichloracetamid.

$3C_2HCl_3O.CNH$ (CECH, *B.* 9, 1020). *Bildung.* Man vermischt eine gesättigte wässrige Chloralhydratlösung mit wenig einer concentrirten Cyankaliumlösung. Entsteht auch, wenn man festes Chloralhydrat zu unter Benzol befindlichem Cyankalium bringt (WALLACH, *A.* 173, 297). — Krystallisirt aus Benzol oder Aether in Prismen. Schmelzp.: 123°. Unlöslich in Wasser; wird beim Kochen damit nicht verändert. Mit Alkohol entsteht bei 180° Dichloressigsäureester. Ebenso wirkt, und noch leichter, ein Gemenge von KHO und absolutem Alkohol. Sublimirt zum Theil unzersetzt, zerfällt bei der Destillation in Chloral und Chloralid. Concentrirte Säuren spalten Chloral ab.

Chloral-Cyanacetyl $C_2HCl_3O.C_2H_3O.CN$ (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1059). *Bildung.* Beim Kochen von Blausäurechloral mit $^2/_3$ Thl. Essigsäureanhydrid. — Grofse rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 31°; siedet unzersetzt bei 208°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Concentrirte Kalilauge spaltet in der Kälte sehr langsam in Essigsäure, HCy und Chloral. Durch conc. H_2SO_4 wird es in der Kälte in das Amid der Acetyltrichlormilchsäure übergeführt. NH_3 erzeugt Dichloracetamid. Bei der Einwirkung von Ammoniumacetat auf eine alkoholische Lösung des Cyanids entsteht Dichloressigester neben wenig Dichloracetamid.

Cyansäure-Chloral $2C_2HCl_3O.CNOH$ (BISCHOFF, *B.* 5, 86). *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Chloral. Die Masse wird mit mäfsig starker Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus Aether krystallisirt. — Mikroskopische Prismen, schmilzt bei 167 bis 170° unter theilweiser Zersetzung; spaltet sich vollkommen bei 200°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, noch leichter in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3, CO_2, $CHCl_3$ und Ameisensäure.

Mischt man nicht zu concentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumcyanat, so scheiden sich, unter Kohlensäureentwickelung, Krystallflitter $C_4H_3Cl_3N_2O_2$ aus. Diese sind in Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich. Sie lösen sich in Alkalien und werden daraus durch Säuren gefällt; zersetzen sich bei 200°, ohne zu schmelzen (WALLACH, *B.* 8, 1327). Beim Erhitzen des Körpers $C_4H_3Cl_3N_2O_2$ mit verdünnter Salzsäure werden unter Aufschäumen Krystallblättchen $C_4H_3Cl_2NO_4$ gefällt, während Sal-

miak in Lösung bleibt. Die Blättchen sublimiren zum Theil unzersetzt in rhombischen Tafeln; sie lösen sich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 154° (CECH, *B.* 9, 1255).

Blausäure-Cyansäurechloral $C_4H_3Cl_3N_2O_2 = C_2HCl_3O.CNH.CNHO$ (CECH, *B.* 8, 1174; 9, 1253). *Bildung.* Aus Blausäurechloral und Kaliumcyanatlösung. — *Darstellung.* Man gießt Kaliumcyanatlösung in eine verdünnte Mischung von Chloralhydrat und Cyankaliumlösung. — Krystallnadeln, in kaltem Wasser schwer löslich; heißes Wasser bewirkt Zersetzung und Abscheidung von HCy und Ameisensäure. Schmelzp.: 80°; sublimirt theilweise unzersetzt bei 100°. Verdünnte Säuren wirken langsam ein. Mit wässriger Cyankaliumlösung in Berührung, geht der Körper in die Verbindung $C_4H_2Cl_3N_3O_2$ (siehe oben) über. Aethylamin wirkt lebhaft ein und bildet $C_4H_7Cl_2NO = CCl_2(N.C_2H_5H).CHO$. Dieser Körper entsteht auch aus Chloraläthylamin und KCy. Er krystallisirt aus Alkohol oder Aether in gelben Körnern, schmilzt bei 45° und ist sublimirbar. Mit H_2O, Säuren oder Alkalien gekocht, wird er zerlegt (CECH, *B.* 10, 880).

3. Chlorpropionsäuren.

1. **α-Monochlorpropionsäure** $C_3H_5ClO_2 = CH_3.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus PCl_5 und Calciumlaktat (WÜRTZ, *A.* 107, 192). Bequemer gewinnt man das Chlorid durch Uebergießen von PCl_5 mit möglichst entwässerter Milchsäure (BRÜHL, *B.* 9, 35). — Die freie Chlorpropionsäure, aus dem Chlorid mit Wasser bereitet, ist eine in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,28 bei 0° (BUCHANAN, *A.* 148, 169). Das Silbersalz ist weit leichter in Wasser löslich, als Silberpropionat. Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionsäure über (ULRICH, *A.* 109, 268).

Methylester $CH_3.C_3H_4ClO_2$. Siedep.: 132, 5°; spec. Gew. = 1,0750 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4ClO_2$. Siedep.: 146° (OTTO, BECKURTS); spec. Gew. = 1,097 bei 0° (WÜRTZ); Siedep.: 146—147° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,0869 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 24). — Liefert bei der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat Aethylmilchsäureester $C_3H_4(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$; beim Behandeln mit alkoholfreiem Natriumalhoholat entsteht daneben etwas Homoitakonsäureester $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$.

Amid $C_3H_4ClO.NH_2$. *Bildung.* Durch Schütteln des Aethylesters mit concentrirtem wässrigen Ammoniak (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1592). — Schüppchen, im Wasser und Weingeist leicht löslich. Schmelzp.: 80°.

Nitril $CH_3.CHCl.CN$ (OTTO, BECKURTS). *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5. — Die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit, siedet unter geringer Zersetzung bei 121 bis 122°.

β-Chlorpropionsäure $CH_2Cl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid der Säure entsteht durch Vereinigen von C_2H_4 mit $COCl_2$ (LIPPMANN, *A.* 129, 81). — β-Chlorpropionsäure entsteht durch Vereinigung von Akrylsäure $C_3H_4O_2$ mit Salzsäure (LINNEMANN, *A.* 163, 95). — Durch Kochen von β-Jodpropionsäure mit Chlorwasser (RICHTER, *Z.* 1868, 451); bei der Oxydation von salzsaurem Akroleïn (KRESTOWNIKOW, *Ж.* 11, 248). — Schmilzt bei 35,5—41° (K.); bei 58° (R.). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der Destillation zum Theil in HCl und Akrylsäure (K.).

Aldehyd $CH_2Cl.CH_2.CHO$ (salzsaures Akroleïn) (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 3). *Bildung.* Trocknes Salzsäuregas wird in wasserfreies Akroleïn geleitet. — Nadeln, Schmelzp.: 34,5—35,5° (KRESTOWNIKOW). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Akroleïn. Wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen; beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Metakroleïn. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu β-Chlorpropionsäure oxydirt (KRESTOWNIKOW). Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_3H_5Cl_3 = CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$ (GEUTHER, *Z.* 1865, 29). — Bei 4—5stündigem Kochen mit Natriumalkoholat (1 Thl. Na auf 9 Thle. absoluten Alkohol) wird NaCl abgeschieden. Destillirt man den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, so wird ein Oel gefällt, das aus 3 Körpern besteht, während in der wässrigen Lösung zwei Säuren gelöst bleiben. Bei der Destillation des Oeles mit Wasser geht erst Metakroleïn und dann Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2$ über. Zurück bleibt Metakroleïnalkoholat $C_{11}H_{18}O_4 (= 3C_3H_5ClO + 3C_2H_5.ONa - 3NaCl - 2C_2H_5.OH)$. Letzteres ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Destilliren zerfällt es in Metakroleïn und Akroleïnalkoholat. $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_8O_2 + C_5H_{10}O_2$. — Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH(OH)OC_2H_5$ (oder $= CH_3.CH(OC_2H_5).CHO$ —?) siedet nicht ohne Zersetzung bei 130°. Spec. Gew. = 0,936 bei 4°. In Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Aus der wässrigen Lösung des Einwirkungsproduktes von Natriumalkoholat auf β-Chlorpropionsäurealdehyd fällt Salzsäure Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ (siehe Akrolein). Das Filtrat mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdampft, giebt an Alkohol ein amorphes, braunes Salz ab $C_9H_{13}NaO_4$, aus welchem verdünnte Schwefelsäure eine ölige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure abscheidet (TAUBERT, *J.* 1876, 479).

2. **α-Dichlorpropionsäure** $CH_3.CCl_2.CO_2H$. Das Nitril der Säure entsteht durch Chloriren von Propionitril (OTTO, *A.* 132, 181). Das Chlorid entsteht aus Brenztraubensäure und PCl_5 (KLIMENKO, *B.* 3, 465, vergl. BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 386). — *Darstellung.* 1 Thl. α-Dichlorpropionitril wird mit 2—3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, am Kühler, auf 120° erwärmt (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1877).

In Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, unlöslich in concentrirter Salzsäure. Siedep.: 185—190°. Erstarrt in der Kälte. Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionsäure über. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Das Silbersalz zerfällt hierbei glatt in AgCl und α-Chlorakrylsäure $C_3H_3ClO_2$. Beim Kochen der Säure mit mehr Silberoxyd (oder Ag_2CO_3) wird Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ gebildet und bei überschüssigem Silberoxyd entstehen Essigsäure und CO_2 (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 264, 2038; vergl. KLIMENKO, *B.* 7, 1405). Auch beim Kochen der Säure mit Baryt oder Erhitzen der Säure mit Wasser auf 120—150° wird Brenztraubensäure gebildet.

Salze: BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878. — $NH_4.C_3H_3Cl_2O_2$. Dünne Blättchen. — $K\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 60—70°. — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. Ziemlich beständige Nadeln. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit absolutem Alkohol. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 80°.

Methylester $CH_3.C_3H_3Cl_2O_2$. Siedep.: 144—146° (BECKURTS, OTTO).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3Cl_2O_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Alkohol (KLIMENKO, *B.* 3, 465); durch Sättigen eines Gemenges der Säure und Alkohol mit HCl (BECKURTS, OTTO); aus dem Nitril mit Alkohol und HCl. — Siedep.: 156—157° (B., O.); 160° (K.); spec. Gew. = 1,2493 bei 0°. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entstehen Brenztraubensäure und Brenztraubensäureester (KLIMENKO, *B.* 5, 477).

Isobutylester $C_4H_9.C_3H_3Cl_2O_2$. Siedep.: 183—185° (B., O.).

Chlorid $C_3H_3Cl_2O.Cl$. *Bildung.* Aus 3 Mol. Dichlorpropionsäure und 2 Mol. PCl_5 (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Siedep.: 105—115°.

Amid $C_3H_3Cl_2O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und verdünntem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KLIMENKO). — Aus dem Chlorid und NH_3 (BECKURTS, OTTO). Krystallisirt aus schwachem Weingeist in rechtwinkligen Blättern. In Alkohol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser. Schmelzp.: 116°. — $2(C_3H_3Cl_2O.NH_2).HgO$, kleine Nadeln (OTTO, *A.* 132, 184).

Nitril $CH_3.CCl_2.CN$. *Bildung.* Beim Chloriren von Propionitril entsteht sofort das Dichlorpropionitril in zwei isomeren Formen (OTTO, *A.* 116, 195; 132, 181). Auch bei Gegenwart von Jod oder Molybdänchlorid geht die Chlorirung weiter. Bei der Destillation geht flüssiges Dichlorpropionitril über, im Rückstande bleibt das feste.

Das flüssige Dichlorpropionitril siedet bei 105° (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1593); spec. Gew. = 1,431 bei 15°. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Schwefelsäure giebt es Dichlorpropionsäureester; mit wässriger Schwefelsäure freie Dichlorpropionsäure. Beim Kochen mit Na oder K geht es zum Theil in das feste Nitril über (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 2040).

Das feste Dichlorpropionitril $(C_3H_3Cl_2N)x$ entsteht in um so gröſserer Menge, je niedriger die Temperatur beim Chloriren war. Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln oder Säulen. Schmelzp.: 74,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in 7,17 Thln. absolutem Alkohol bei 26°. Zersetzt sich beim Erhitzen, kann aber mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden. Beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure geht es in α-Dichlorpropionsäure über; mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht Dichlorpropionsäureester (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 263).

$\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Glycerinsäure und PCl_5 (WERIGO, OKULITSCH, *A.* 167, 49; vergl. WICHELHAUS, *A.* 135, 253; 143, 1). Bei der Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl.CHCl.CH_2(OH)$ (HENRY, *B.* 7, 414; WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1500). Aus β-Chlorakrylsäure $CHCl:CH.CO_2H$ und HCl bei 100°. Bei anhaltendem Erhitzen von Glycerinsäure mit gesättigter Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). — *Darstellung.* 1 Mol. Glycerinsäure wird mit 3 Mol. PCl_5 zusammengebracht, das gebildete $POCl_3$ abdestillirt, der Rückstand 1 Stunde lang auf 125° erhitzt und dann mit absolutem Alkohol zerlegt. Es resultirt β-Dichlorpropionsäureester (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 167). — β-Dichlorpropionsäure bildet kleine Nadeln, Schmelzp.: 50°. Siedet nicht

unzersetzt bei 210° (H.). Wird durch Basen leicht in HCl und β-Chlorakrylsäure gespalten. — $Pb(C_3H_3Cl_2O_2)_2.2Pb(OH)_2$ (WERIGO, OKULITSCH).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3Cl_2O_2$. Siedet bei 183—184° (WERIGO, MELIKOW). Spec. Gew. = 1,2461 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 25). Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alkohol, $BaCl_2$ und β-monochlorakrylsaures Baryum. Cyankalium wirkt auf eine alkoholische Lösung des Esters leicht ein. Kocht man das Produkt mit Aetzkali, so resultiren Fumarsäure $C_4H_4O_4$ und inaktive Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 367).

Aldehyd $CH_2Cl.CHCl.CHO$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Chlor (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 190). — Dickes, nicht flüchtiges Oel; geht mit Wasser in Berührung in einen zähen Körper über. Verbindet sich direkt mit absolutem Alkohol zu $C_3H_4Cl_2O.C_2H_6O$ (Siedep.: 150—155°).

Trichlorpropionsäure (?) (Chlorsuccsäure) $CH_2Cl.CCl_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Perchlorbernsteinsäureester mit concentrirter Kalilauge (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 67, 72 u. 82). — Krystalle. Schmelzp.: 60°. — $Ag.C_3H_2Cl_3O_2$. Nadeln.

4. Chlorbuttersäuren.

Derivate der normalen Buttersäure. 1. **α-Monochlorbuttersäure** $CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$ (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 241. *Darstellung.* Aus dem Chlorid mit Wasser. — Dicke Flüssigkeit, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6ClO_2$. Siedep.: 156—160°; spec. Gew. = 1,063 bei 17,5°.

Chlorid $C_4H_6ClO.Cl$. Entsteht beim Durchleiten von Chlor in mit Jod versetztes Butyrylchlorid. — Siedep.: 129—132°. Spec. Gew. = 1,257 bei 17°.

β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (KARETNIKOW, Ж. 11. 252); bei 1—2stündigem Erwärmen von Cyanallyl $C_3H_5.CN$ mit rauchender Salzsäure auf 50 bis 60° (PINNER, *B.* 12, 2056). — Die Säure zerfällt beim Kochen mit Baryt in HCl und Crotonsäure.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6ClO_2$. Flüssig. Siedep.: 168—171°.

Wahrscheinlich entsteht beim Einleiten von Chlor in siedende, mit Jod versetzte, Buttersäure direkt β-Chlorbuttersäure. Man erhält dabei eine aus Wasser in Nadeln krystallisirende Säure, die bei 98—99° schmilzt und bei 200—210° siedet (MARKOWNIKOW, *Z.* 1868, 621). Der Aethylester der (durch Chloriren von Buttersäure dargestellten) Chlorbuttersäure siedet bei 168—169° (bei 741 mm); spec. Gew. = 1,072 bei 0° (BALBIANO, *B.* 10, 1749). Beim Behandeln mit Kali zerfällt er in Crotonsäure und β-Oxybuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 348).

Der Chlorbuttersäure-Aethylester, dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Crotonsäurelösung mit HCl, siedet bei 168—169° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,0517 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 28).

Aldehyd der β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.COH$. Entsteht beim Sättigen von Crotonaldehyd C_4H_6O mit Salzsäuregas (KEKULÉ, *A.* 162, 100). — Krystallisirt aus schwachem Alkohol in dicken Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich. Bildet beim Kochen mit Schwefelsäure Crotonaldehyd. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in β-Chlorbuttersäure übergeführt. Giebt mit Chromsäure: Essigsäure und mit Ag_2O: Oxybuttersäure (KEKULÉ).

2. **Dichlorbuttersäure** $C_4H_6Cl_2O_2$ (PELOUZE, GÉLIS, *A. ch.* [3] 10, 434). *Bildung.* Chlor wird im Sonnenlichte, durch Buttersäure geleitet, zuletzt bei 100°. Hierbei entsteht zugleich Perchloräthan C_2Cl_6 (NAUMANN, *A.* 119, 120). — Nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit. In Wasser fast unlöslich.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5Cl_2O_2$. Flüssig.

3. **Trichlorbuttersäure** $C_4H_5Cl_3O_2 = CH_3.CCl_2.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* 1. Aus Aldehyd. Aus Butyrchloral mit rauchender Salpetersäure (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 389). — Nadeln; Schmelzp.: 60° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2337); Siedep.: 236—238° (JUDSON, *B.* 3, 785). Löslich in 25 Thln. Wasser. Die Salze sind wenig beständig. Das Silbersalz zerfällt beim Kochen nach der Gleichung: $C_4H_4Cl_3AgO_2 = AgCl + CO_2 + C_3H_4Cl_2$ (Siedep.: 78°). Durch Zinkstaub und Wasser geht die Säure in β-Chlorcrotonsäure $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ über.

Salze: JUDSON; GARZAROLLI, *A.* 182, 185. — $NH_4.C_4H_4Cl_3O_2$ (bei 100°). Schuppen. — $Ca\bar{A}_2$. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — $Pb\bar{A}_2$. Leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem Wasser (G.). — $Ag\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4Cl_3O_2$. Siedep.: 212° (JUDSON).

Chlorid $C_4H_4Cl_3O.Cl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_5 (J.). Siedep.: 162—166°.

Amid $C_4H_4Cl_3O.NH_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Schuppen. Schmelzp.: 96°. In kaltem Wasser schwer löslich (JUDSON).

Aldehyd (Butyrchloral) $C_4H_5Cl_3O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 383). — *Darstellung* (PINNER, *A.* 179, 26). Man leitet Chlor durch gekühlten Paraldehyd (bei Anwendung von gewöhnlichem Aldehyd ist eine Kältemischung erforderlich). Wirkt das Chlor auch bei 100° nicht ein, so verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit $CaCO_3$ und destillirt aus dem Oelbade bei 110°, im Dampfstrome, das Aldehydhydrat über. Dasselbe wird aus Wasser umkrystallisirt. — Das freie Butyrchloral gewinnt man durch Destillation des Hydrates im Salzsäurestrome. — Flüssig. Siedep.: 164—165° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,3956 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 20). Zieht mit großer Begierde Wasser an. PCl_5 erzeugt daraus ein bei 200° siedendes Chlorid $C_4H_4Cl_4$ (JUDSON).

Hydrat $C_4H_5Cl_3O + H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in Blättchen. In kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 78°; spec. Gew. = 1,694 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Kalilauge wirkt schon in der Kälte zerlegend ein unter Abscheidung desselben Dichlorpropylens $C_3H_4Cl_2$, welches auch aus Trichlorbuttersäure entsteht. $C_4H_5Cl_3O + H_2O = C_3H_4Cl_2 + HCl + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — Mit Alkohol und Cyankalium erhält man β-Chlorcrotonsäureester.

Butyrchloral-Alkoholat bildet sich sehr leicht, sogar aus dem Hydrat. Es ist ein Oel, das beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt (P.).

Butyrylchloral-Ammoniak. *Darstellung.* Man leitet Ammoniak durch eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 1 Thl. Butyrchloral in $1^1/_2$ Thl. $CHCl_3$ (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1783). — Feste Masse. Schmelzp.: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, wird durch warmes zersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Trichlorbutylidenimid $C_4H_5Cl_3.NH$. *Bildung.* Beim Digeriren von Butyrchloralhydrat mit überschüssigem, trocknem Ammoniumacetat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1491). — Krystalle. Schmelzp.: 164—165° (B., K.); 169—170° (R. SCHIFF, *B.* 11, 2167). Zersetzt sich im Sonnenlichte. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heißem Wasser und heißem Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol.

Butyrchloral-Acetamid $C_4H_5Cl_3O.N(C_2H_3O)H_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorals mit Acetamid (PINNER), oder aus der Ammoniakverbindung und Essigsäureanhydrid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). — Kleine Tafeln, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 158° (S., T.); 170° (P.).

Butyrchloral-Chloracetyl $C_4H_5Cl_3O.C_2H_3OCl$. Flüssig, siedet unzersetzt bei 22?° (PINNER).

Blausäure-Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O.CNH$ (PINNER, *A.* 179, 97). *Bildung.* Beim Digeriren von Butyrchloralhydrat mit Alkohol und starker Blausäure. — Krystallisirt aus schwacher Salzsäure in Blättchen. Schmelzp.: 101—102°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge bewirkt völlige Zerlegung. Beim Digeriren mit rauchender Salzsäure entsteht die Säure $C_5H_7Cl_3O_3$. — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in NH_4Cl, NH_4CN und β-Chlorcrotonsäureamid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). — Beim Erwärmen mit (5 Thln.) conc. H_2SO_4 entsteht das Amid der Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von blausaurem Butyrchloral scheidet sich nach einiger Zeit ein Gemenge von Trichlorvalerolaktinsäureamid und Trichlorvalerolaktinimidoester ab.

Butyrchloral-Cyanacetyl $C_4H_5Cl_3O.CNC_2H_3O = C_4H_5Cl_3\left\langle{CN \atop C_2H_3O_2}\right.$. — *Bildung.* Beim Digeriren von Blausäurebutyrchloral mit Chloracetyl (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1450). Gelbliches Oel. Siedet unter einiger Zersetzung bei 250—252°.

4. **Tetrachlorbuttersäure** $C_4H_4Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Chloriren der Buttersäure im Sonnenlicht (PELOUZE, GÉLIS). — Schief rhombische Säulen. Schmelzp.: 140°. Destillirt unzersetzt.

Derivate der Isobuttersäure. 1. α-**Chlorisobuttersäure** $(CH_3)_2.CCl.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von salzsaurem Isobutylenglykol $(CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$ mit Salpetersäure (HENRY, *Bl.* 26, 24); beim Einleiten von Chlor in auf 90—95° erhitzte Isobuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 1693). — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in HCl, Oxyisobuttersäure, wenig Metakrylsäure (?) und eine amorphe, zweibasische Säure $C_8H_{14}O_5$ (BALBIANO).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6ClO_2$. Siedep.: 148,5—149° (cor.) bei 749 mm; spec. Gew. = 1,062 bei 0°.

2. **Trichlorisobuttersäure** (aus Citrakonsäure) $\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!CCl.CO_2H$ (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 1). *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren einer wässrigen Lösung (spec. Gew. = 1,16) von citrakonsaurem Natrium wird ölige Trichlorbuttersäure gefällt. Die wässrige Lösung erhitzt man in einer Retorte auf 100° und gewinnt dadurch noch etwas Säure aus dem Retorteninhalte. Die Säure wird mit Wasser übergossen, kalt mit Soda übergesättigt und durch Schütteln mit Aether ein indifferentes Oel entfernt. Man säuert nun mit Salzsäure an und zieht die Säure mit Aether aus. Sie wird durch Destillation im Luftstrome bei 100° gereinigt. — Prismen. Schmelzp.: 50°; zersetzt sich bei der Destillation. Mit Wasser in Berührung, gehen die Krystalle der Säure in ein Oel über, das sich in viel Wasser löst. Die Salze sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt die Säure in Chlormetall und dichlorcrotonsaures Salz $C_4H_3Cl_2MeO_2$. Mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in Chlormetakrylsäure über. — $NH_4.C_4H_4Cl_3O_2$. Kleine Krystalle. — $Ba\bar{A}_2$. — $Pb\bar{A}_2$. Feine Nadeln.

5. Chlorvaleriansäure.

α-**Chlorisovaleriansäure** $C_5H_9ClO_2 = (CH_3)_2.CH.CHCl.CO_2H$ (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 322). *Bildung.* Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Natriumisovalerianat und unterchloriger Säure. — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Geht durch Kochen mit Basen in *α*-Oxyisovaleriansäure über. — Aldehyd der Mono- und der Dichlorisovaleriansäure (?) (siehe S. 235).

6. Chlorcapronsäuren.

α-**Chlordiäthylessigsäure** $C_6H_{11}ClO_2 = (C_2H_5)_2CCl.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus diäthoxalsaurem Aethyl $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2C_2H_5$ und PCl_5 (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). Er geht durch Natriumamalgam in Diäthylessigsäureester über und zerfällt bei der Destillation in HCl und Aethylcrotonsäureester $C_6H_9O_2.C_2H_5$.

Trichlorcapronsäure $C_6H_9Cl_3O_2$ (PINNER, *B.* 10, 1052). *Bildung.* Durch Oxydation des Aldehyds mit rauchender Salpetersäure in der Kälte. — Krystalle, Schmelzp.: 64°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroïn, fast gar nicht in Wasser. Geht durch Zink und Salzsäure in Hexylensäure $C_6H_{10}O_2$ über.

Aldehyd der Trichlorcapronsäure (Hexylchloral) $C_6H_9Cl_3O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd; ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Butyrchloral. — Flüssig. Siedep.: 212—214°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt durch starke Basen nach der Gleichung: $C_6H_9Cl_3O + 2NaOH = C_5H_8Cl_2 + NaCl + NaCHO_2 + H_2O$. Verbindet sich nicht mit Wasser oder Blausäure.

7. Trichlorönanthsäure $C_7H_{11}Cl_3O_2$.

Nur der Aldehyd $C_7H_{11}Cl_3O$ ist bekannt (siehe S. 237).

8. Chlorcerotinsäure $C_{27}H_{42}Cl_{12}O_2$.

Bildung. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Cerotinsäure (BRODIE, *A.* 67, 190). — Zähes, durchsichtiges Gummi. Das Natronsalz ist in Wasser fast unlöslich. — Der Aethylester $C_2H_5.C_{27}H_{41}Cl_{12}O_2$ ähnelt der Säure.

2. Gebromte Fettsäuren.

Brom wirkt erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf Fettsäuren ein. Das eintretende Bromatom geht vorzugsweise an das mit Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom. Erhitzt man gleiche Moleküle einer Fettsäure und Brom auf 100°, so bemerkt man 3 Stadien der Einwirkung: 1) das Stadium der langsamen Einwirkung vom Beginn der Erwärmung an, bis zu dem Punkte, wo 10—20% der angewandten Brommoleküle in Reaktion getreten sind; 2) das Stadium der raschen Beschleunigung, wo 10—60% der Brommoleküle eingewirkt haben; 3) das Stadium der zweiten Verzögerung, welches vom Zeitpunkte der Einwirkung von 60% der Brommoleküle bis zur Vollendung der Reaktion dauert. Ueberschuss an Säure oder an Brom verzögert die Einwirkung, Gegenwart von Bromwasserstoff befördert die Reaktion, ebenso eine höhere Temperatur. Die Substitutionsgeschwindigkeit steigt mit steigendem Molekulargewicht der Säuren; sie ist bei der Isobuttersäure eine gröfsere als bei der Buttersäure (URECH, HELL, *B.* 13, 531).

Die gebromten Säuren entstehen auch durch Addition von Brom oder Bromwasserstoff an ungesättigte Säuren. Gegen Wasser verhalten sie sich wie die gechlorten Säuren.

Mit viel (25 Thln.) Wasser gekocht, zerfallen sie in HBr, Oxysäuren und eine kleine Menge der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. Zuweilen tritt aber auch — namentlich durch Soda — eine Spaltung in HBr, CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} ein. $C_6H_{11}BrO_2 = CO_2 + HBr + C_5H_{10}$.

1. Bromessigsäuren.

1. **Monobromessigsäure** $CH_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und Bromwasserstoffsäure bei 150° (DEMOLE, *B.* 9, 561). — Bei der Einwirkung von (2 At.) Brom auf (1 Mol.) Natriumalkoholat entstehen Bromessigäther, C_2H_5Br, Essigäther und Alkohol (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). Aus Essigäther und Brom (siehe S. 194). Durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von gebromtem Acetylen an der Luft (GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 115). $C_2HBr + O + H_2O = C_2H_3BrO_2$. — Unsymmetrisches Dibromäthylen $CBr_2:CH_2$ verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromessigsäurebromid (DEMOLE, *B.* 11, 316). — Aus Silberacetat und Brom entsteht keine Bromessigsäure (BORODIN, *A.* 119, 123). — *Darstellung.* Drei Thle. Eisessig und 4 Thle. Brom werden in zugeschmolzenen Röhren eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Man reinigt durch Fraktioniren oder durch Binden an Blei. Das Bleisalz der Dibromessigsäure ist in Wasser weit löslicher (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 106). Bei Gegenwart von Bromwasserstoff erfolgt die Bildung von Bromessigsäure viel rascher, weil sich das Additionsprodukt $(C_2H_4O_2.Br_2)_4.HB$ bilden kann (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 241; 12, 735). — Sehr zerfliefsliche Rhomboëder. Schmilzt unter 100°, siedet bei 208°. Erzeugt auf der Haut Blasen.

Salze: PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 108; NAUMANN, *A.* 129, 270. — $Pb(C_2H_2BrO_2)_2$. Blättchen (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, mäfsig leicht in heifsem (P., D.). — Ag. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt bei 90° (P., D.).

Methylester $CH_3.C_2H_2BrO_2$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 144° (PERKIN, DUPPA).

Aethylester $C_2H_5.C_2H_2BrO_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 159° (P., D.). Setzt sich mit Quecksilberäthyl bei 150° um: $C_2H_5.C_2H_2BrO_2 + Hg(C_2H_5)_2 = HgC_2H_5Br + C_2H_5.C_2H_3O_2 + C_2H_4$ (SELL, LIPPMANN, *Z.* 1866, 724). — Bromessigsaure Bromäthyl (siehe S. 232).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_2H_2BrO_2$. Siedep.: 207° (P., D.).

Bromessigsäure und Bromessigester verbinden sich direkt mit den Sulfiden $(C_nH_{2n+1})_2S$ (siehe Thetinkörper). Mit Allylsulfid, Aethylensulfid und Benzylsulfid tritt aber nur Umsetzung in Thiodiglykolsäure, Allylbromid u. s. w. ein. $(C_3H_5)_2S + 2Br.CH_2.CO_2H = S(CH_2.CO_2H)_2 + 2C_3H_5.Br$ (LETTS, *J.* 1878, 684).

Chlorid $C_2H_2BrO.Cl$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und PCl_3. — Siedep.: 127°; spec. Gew. = 1,908 bei 9° (WILDE, *A.* 132, 171). Siedep.: 133—135° (GAL, *A.* 132, 179).

Bromid $C_2H_2BrO.Br$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Brom bei 100—140° (HÜBNER, *A.* 124, 321; GAL., *A.* 132, 179), oder durch blofses Digeriren am Rückflusskühler (NAUMANN, *A.* 129, 260). Aus $CBr_2:CH_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *Bl.* 29, 205). Aus Bromacetyl und Brom bei 100° (GAL, *A.* 129, 54). — *Darstellung.* MULDER (*Z.* 1871, 693) erhitzt 20 Thle. Bromacetyl mit 26,5 Thln. Brom ½ Stunde lang auf 45—50° und dann eine Stunde lang auf 50—60°. — Siedep.: 149—150°; spec. Gew. = 2,317 bei 21,5° (N.)

Bei der Einwirkung von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl entsteht Methylisopropylcarbinol $C_5H_{12}O$ und daneben Aceton und Methyläthylketon. Mit Zinkäthyl erhält man ebenso den secundären Octylalkohol $(C_2H_5)_2.CHCH(OH).C_2H_5$ (WINOGRADOW, *A.* 191, 125).

Cyanid $C_2H_2BrO.CN$ (HÜBNER, *A.* 131, 68). *Bildung.* Aus AgCy und $C_2H_2BrO.Br$ entstehen die beiden isomeren Körper $C_2H_2CyO.Br$ und $C_2H_2BrO.Cy$. In $CHCl_3$ oder Aether ist der Letztere erheblich löslicher. — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 77—79°. Unlöslich in Wasser; zerfällt damit in HCy und Bromessigsäure.

Anhydrid $(C_2H_2BrO)_2O$. *Bildung.* Das Bromid der Bromessigsäure giebt mit 1 Mol. Natriumacetat ein gemischtes Anhydrid $C_2H_3O.O.C_2H_2BrO$ (NAUMANN, *A.* 129, 273), das bei der Destillation in die Anhydride der Essigsäure und Bromessigsäure zerfällt (GAL, *Z.* 1870, 597). $2C_2H_3O.O.C_2H_2BrO = (C_2H_3O)_2O + (C_2H_2BrO)_2O$. Lässt man $C_2H_2BrO.Br$ auf 2 Mol. Natriumacetat bei 160° einwirken, so entstehen Glykolid $C_2H_2O_2$, NaBr und Essigsäureanhydrid. $C_2H_2BrO.Br + 2NaC_2H_3O_2 = C_2H_2O_2 + 2NaBr + (C_2H_3O)_2O$ (NAUMANN). — Bromessigsäureanhydrid $(C_2H_2BrO)_2O$ ist flüssig und siedet bei 245°.

Amid $C_2H_2BrO.NH_2$. *Bildung.* Man schüttelt Bromessigsäureester mit 20procentigem Ammoniak bei 0° (KESSEL, *B.* 11, 2116). — Krystalle; Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Nitril $CH_2Br.CN$. *Bildung.* Brom vereinigt sich mit Acetonitril zu $CH_3.CN.2Br = CH_2Br.CN.HBr$. (S. 221.) Löst man diese Verbindung in Alkohol und fügt Wasser

hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit Nadeln des **Amids** $(C_2H_2BrO)_2NH$ ab, das bei 98° schmilzt.

2. **Dibromessigsäure** $CHBr_2.CO_2H$ (SCHÄFFER, *B.* 4, 368). *Bildung.* Aus Essigsäure und Brom (PERKIN, DUPPA, *A.* 110, 115); bei der Einwirkung von 4 Atomen Brom auf Essigäther bei 160° (S. 194); beim Einleiten von Bromdampf in Alkohol (Nebenprodukt der Bromalbereitung, SCHÄFFER). — Das Bromid $CHBr_2.COBr$ entsteht aus Tribromäthylen $CHBr:CBr_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *B.* 11, 318). — Zerfließliche Krystallmasse; Schmelzp.: 45—50°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 232—234° (SCH.) — Die Salze krystallisiren gut und sind meist löslich in Wasser. — Salze: PERKIN, DUPPA; SCHÄFFER. $NH_4.C_2HBr_2O_2$. Säulen. — $K\bar{A} + H_2O$ (SCH.). Große Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Große Säulen (SCH.). Hält $6H_2O$ (BENEDIKT, *A.* 189, 160). — $Pb\bar{A}_2$. Glänzende kleine Nadeln. — $Ag\bar{A}$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromsilber, Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ (DEBUS, *Z.* 1866, 188) und Dibromessigsäure, ohne dass inzwischen Bromglykolsäure $C_2H_3BrO_3$ entsteht (PERKIN, *J.* 1877, 695; vergl. PERKIN, DUPPA, *Z.* 1868, 424). $2C_2HBr_2AgO_2 + H_2O = 2AgBr + C_2H_2O_3 + C_2H_2Br_2O_2$. — Mit Alkohol zersetzt es sich in Dibromessigsäure, Dibromessigester und Diäthylglyoxylsäureester $C_2H(OC_2H_5)_2O_2(C_2H_5)$. Mit absolutem Aether auf 100° erhitzt, zerfällt das Salz in AgBr und ein Oel $C_4H_2Br_2O_4$ (Bromglykolid?). $2C_2HBr_2O_2.Ag = C_4H_2Br_2O_4 + 2AgBr$. Das Oel $C_4H_2Br_2O_4$, mit Wasser in Berührung, geht über in Glyoxylsäure und Dibromessigsäure ($C_4H_2Br_2O_4 + H_2O = C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_2O_3$); mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt es Dibromessigester; bei der Destillation zerfällt es in CO und Dibromessigsäure (PERKIN). $C_4H_2Br_2O_4 = 2CO + C_2H_2Br_2O_2$.

Aethylester $C_2H_5.C_2HBr_2O_2$. Entsteht leicht durch Eintragen von 4 Thln. Bromalhydrat in eine alkoholische Lösung von 1 Thle. KCy (REMI, *Ж.* 7, 263). Siedep.: 192° (SCHÄFFER); 194° (GAL). — Isomeres Bromessigsaures Bromäthyl $C_2H_2BrO_2.C_2H_4Br$. (Siehe S. 232.)

Bromid $C_2HBr_2O.Br$. *Bildung.* Aus $CHBr:CBr_2$ und Sauerstoff (DEMOLE). — *Darstellung.* Aus Bromacetyl und Brom bei 150° (GAL, *A.* 129, 55). — Siedep.: 194°.

Amid $C_2HBr_2O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und Ammoniak (SCHÄFFER); aus Pentabromaceton und Ammoniak (CLOËZ, *A.* 122, 121); aus Asparagin und Brom, neben Tribromacetamid (GUARESCHI, *B.* 9, 1435). — *Darstellung.* Man schüttelt Dibromessigester mit 6 Vol. 20 procentigem, wässrigen Ammoniak (KESSEL, *B.* 11, 2116). — Nadeln. Schmelzp.: 156° (SCHÄFFER).

Nitril $C_2HBr_2.CN$ (HOFF, *B.* 7, 1571). *Bildung.* Eine wässrige Lösung von Cyanessigsäure wird durch Brom zersetzt in CO_2, NH_4Br, $CHBr_3$ und Dibromacetonitril. — Krystalle. Schmelzp.: 142°.

Aldehyd $CHBr_2.CHO$ (PINNER, *A.* 179, 67). *Bildung.* Brom wirkt lebhaft auf Aldehyd (HAGEMANN, *B.* 3, 758). — *Darstellung.* Man mengt Paraldehyd mit etwas mehr als dem doppelten Gewicht Essigäther und lässt (2 Moleküle) Brom zutröpfeln. Das zwischen 120—150° siedende Rohprodukt wird mit 3—4 Vol. Schwefelsäure geschüttelt und dann fraktionirt. — Schweres Oel. Siedep.: 142°; in Wasser und Alkohol äußerst löslich. Erzeugt auf der Haut eine Wunde. Geht mit der Zeit in eine feste, krystallisirte, in Wasser unlösliche Modifikation — Paradibromaldehyd — über. Alkalien zerlegen den Dibromaldehyd leicht. Mit 1 Mol. Wasser erstarrt er zu einem in Nadeln krystallisirten Hydrat.

Blausäure-Dibromaldehyd *Bildung.* Starke Blausäure verbindet sich beim Digeriren mit Dibromaldehyd zu einem Oel, das durch Alkalien in seine Componenten zerlegt wird, durch starke Salzsäure aber in Dibrommilchsäure übergeführt wird.

3. **Tribromessigsäure** $CBr_3.CO_2H$ (SCHÄFFER, *B.* 4, 370). *Bildung.* Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Malonsäure mit Brom (PETRIEW, *B.* 8, 730). — *Darstellung.* Bromal bleibt einige Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen. — Monokline Tafeln, in Wasser leicht löslich. Schmelzp.: 135° (GAL, *A.* 129, 56). Siedet unter Abspaltung von Br und HBr bei 245° (SCH.). Die Salze sind leicht löslich in Wasser, zerfallen aber schon bei gelindem Erwärmen in Brommetall und Bromoform. Auch die freie Säure zerfällt in gleicher Weise beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol. — $NaC_2Br_3O_2 + 2^1/_2H_2O$. Blätter. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. — $Pb\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — $Ag\bar{A}$. Kleine blättrige Krystalle. Sehr unbeständig.

Aethylester $C_2H_5.C_2Br_3O_2$. Siedep.: 225° (GAL).
Isomeres bromessigsaures Dibromäthyl $O_2H_2BrO_2.C_2H_3Br_2$. (Siehe S. 232.)

Bromid $C_2Br_3O.Br$. *Bildung.* Aus Bromacetyl und Brom bei 200° (GAL). — Siedep.: 220—225°.

Amid $C_2Br_3O.NH_2$. Entsteht, neben Dibromacetamid, bei der Einwirkung von Brom auf Asparagin (GUARESCHI, *B.* 9, 1435); beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Perbromaceton (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1148). — Prismatische Blättchen; schmilzt bei 120—121°; sublimirt unzersetzt. Zerfällt durch Kali rasch in CO_2, NH_3 und Bromoform. In Wasser schwerer löslich als Dibromacetamid. Schwer löslich in kaltem CS_2, Benzol oder Chloroform, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Aldehyd (Bromal) $CBr_3.CHO$. *Bildung.* Aus Alkohol und Brom (LÖWIG, *A.* 3, 288). Beim Bromiren einer Lösung von Paraldehyd in Essigäther (PINNER, *A.* 179, 68). *Darstellung.* Bromdampf wird durch absoluten Alkohol geleitet und der bei 165—180° siedende Antheil des Produktes durch Wasser in Bromalhydrat übergeführt (SCHÄFFER, *B.* 4, 366. — Flüssig. Siedep.: 172—173° (SCHÄFFER); spec. Gew. = 3,34 (LÖWIG). Wird durch Alkalien in Ameisensäure und Bromoform zerlegt.

Bromalhydrat $C_2HBr_3O + H_2O$. Breite rhombische Blätter. — Schmelzp.: 53,5° (SCHÄFFER). Zerfällt bei der Destillation in H_2O und Bromal. — $C_2HBr_3O.NaHSO_3$. Krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättern (SCHÄFFER).

Bromalammoniak (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). Krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$. Wird schon bei Blutwärme zersetzt.

Bromal-Alkoholat $C_2HBr_3O.C_2H_6O$. Dicke Nadeln. Schmelzp.: 44°. In Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile (SCHÄFFER).

Blausäure-Bromal $C_2HBr_3O.CNH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromalhydrat mit starker Blausäure (PINNER, *A.* 179, 73). — Prismen, in Wasser leicht löslich. Wird durch Alkalien in HCy und Bromal zerlegt; concentrirte Salzsäure bildet Tribrommilchsäure.

Aldehyd-Bromal $C_4H_5Br_3O_2 = C_2HBr_3O.C_2H_4O$ (?). *Bildung.* Entsteht bei der Zerlegung der Bromverbindung des Aethers $(C_2H_5)_2O.Br_3$ (?) mit Wasser. (Siehe S. 139.)

Bromal-Acetamid $C_2HBr_3O.C_2H_3O(NH_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromal mit Acetamid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). — Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160°.

4. **Chlorbromessigsäure** $CHClBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und Brom bei 160° (CECH, STEINER, *B.* 8, 1174). — Flüssig. Siedep.: 201°.

Aethylester $C_2H_5.C_2HClBrO_2$. Siedet bei 160—163°, unter theilweiser Zersetzung.

Amid $C_2HClBrO.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 126°.

2. Brompropionsäuren.

1. **α-Brompropionsäure** $CH_3.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Propionsäure und Brom bei 130° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 286); aus Milchsäure und gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 16). — Flüssig; siedet bei 205,5° (corr.); erstarrt bei —17° strahlig-krystallinisch (K.).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4BrO_2$. *Bildung.* Aus milchsaurem Aethyl und PBr_5 (HENRY, *A.* 156, 176). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 159—160° (H.); 160—165° (SCHREINER, *A.* 197, 13); spec. Gew. = 1,396 bei 11° (H.).

Bromwasserstoff-Brompropionitril $CH_3.CHBr.CN.HBr$ ist das Bromadditionsprodukt des Propionitrils (S. 222.) — Mit Wasser erzeugt es Dimonobrompropionamid $(C_3H_4BrO)_2NH$ (ENGLER, *A.* 142, 71). Dieses bildet Nadeln; Schmelzp.: 148°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

β-Brompropionsäure $CH_2Br.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Jodpropionsäure und Brom (RICHTER, *Z.* 1868, 449). — Krystalle; Schmelzp.: 61,5°; in Wasser äufserst leicht löslich.

2. **α-Dibrompropionsäure** $CH_3.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brompropionsäure und Brom im Rohr (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 72). — *Darstellung.* 4 Thle. Propionsäure werden mit 9 Thln. Brom 24 Stunden lang auf 190—220° erhitzt, der gebildete HBr ausgelassen und der Röhreninhalt mit weiteren 9 Thln. Brom 2 Tage lang bis zu 220° erhitzt. Zur Reinigung wird die Säure in Schalen auf 100° erwärmt und dann in einem Trichter über Wasser unter eine Glocke gebracht. Die Beimengungen ziehen Wasser an und fließen ab (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 315). — Quadratische Tafeln; Schmelzp.: 71°; siedet unter geringer Zersetzung gegen 221°. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Propionsäure über. Die Salze sind ziemlich beständig: sie können bei 60—80° ohne Zersetzung getrocknet werden. Durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem, alkoholischen Kali

entsteht α-Bromakrylsäure $CH_2:CBr.CO_2H$. Wandelt sich beim Erhitzen mit HBr in die β-Säure um.

Salze: PHILIPPI, TOLLENS. $NH_4.C_3H_3Br_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — $Na\bar{A}$. Blätter. — $K\bar{A} + H_2O$. Rechtwinklige Prismen, kann ohne Zersetzung mehrfach umkrystallisirt werden. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba\bar{A}_2 + 9H_2O$. Seidenglänzende Nadeln, löslich in Alkohol und Wasser.

Methylester $CH_3.C_3H_3Br_2O_2$. Campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175 bis 179°; spec. Gew. = 1,9043 bei 0°, = 1,8973 bei 12° (PH., T.).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 191—192°; spec. Gew. = 1,7728 bei 0°, = 1,7536 bei 12° (PH., T.).

Propylester $C_3H_7.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 200—204°; spec. Gew. = 1,6842 bei 0°, = 1,6632 bei 12° (PH., T.).

Isobutylester $C_4H_9.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 213—218°; spec. Gew. = 1,6008 bei 0°, = 1,5778 bei 12° (PH., T.).

αβ-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 222). *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibrompropylalkohol (Allylalkoholbromid) $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$; aus Akrylsäure und Brom (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 256); durch Oxydation des Akroleïnbromids $CH_2Br.CHBr.CHO$ mit Salpetersäure (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097; durch 8tägiges Erhitzen von α-Dibrompropionsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 337). — *Darstellung.* Man bringt in eine Retorte 50 g Dibrompropylalkohol, 30 g rauchende und 70 g gewöhnliche Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erwärmt sehr allmählich im Wasserbade. Der ölige Retortenrückstand wird nach 1—2 Tagen mit wenig Wasser gewaschen. Man schmilzt die erhaltenen Krystalle mit wenig Wasser und presst nach dem Erkalten (TOLLENS, MÜNDER). — Krystallisirt in zwei Formen, die in einer geschmolzenen Probe der Säure willkürlich, durch Berühren mit zurückbehaltenen Mengen der beiden Krystallformen, hervorgerufen werden können. Die beständigere Form bildet Tafeln und schmilzt bei 64°. Die andere Modifikation bildet compakte Prismen und schmilzt bei 51°. Sie entsteht, wenn die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird. Mit der Zeit geht die zweite Modifikation in die tafelförmige Modifikation über (vergl. *B.* 8, 1099, 1448, 1452). Beide Formen krystallisiren monoklin (ZEPHAROVICH, *J.* 1878, 693). — αβ-Dibrompropionsäure siedet bei 227° (FRIEDEL, MACHUCA) unter theilweiser Zersetzung. 1 Thl. Wasser löst bei 11° 19,45 Thle. Säure; 1 Thl. Aether löst bei 10° 3,04 Thle. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht Akrylsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 241), ebenso beim Kochen mit Jodkaliumlösung (ZOTTA, *A.* 192, 102). — Die Salze sind wenig beständig; sie scheiden leicht Brommetall ab, und man erhält β-Bromakrylsäure $CHBr:CH.CO_2H$. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes scheidet sogar beim Verdunsten über Schwefelsäure Bromkalium ab.

Salze: TOLLENS, MÜNDER. $NH_4.C_3H_3Br_2O_2$. Blättchen. — $K\bar{A}$. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit $CaCO_3$. — Nadeln. — $Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag\bar{A}$. Mikroskopische Blättchen.

Methylester $CH_3.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 203° bei 745 mm (T., M.).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 211—214° bei 746 mm (T., M.); spec. Gew. = 1,796 bei 0°, = 1,777 bei 15°.

Aldehyd $CH_2Br.CHBr.CHO$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Brom (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 185; HENRY, *B.* 7, 1112; LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097). — Dickes Oel, geht beim Stehen unter Wasser in eine polymere Modifikation über, die aus Benzol in mikroskopischen Säulen krystallisirt und bei 60—66° schmilzt. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) oxydirt es zu αβ-Dibrompropionsäure. Durch mehr Salpetersäure entsteht Tribrompropionsäure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt in der Kälte Dibrompropionsäure und Dibrommilchsäure (?).

Eine Dibrompropionsäure (Bromitonsäure) entsteht, wenn Brom auf eine Lösung von itakon- oder citrakonsaurem Kalium, welche überschüssiges Kali enthält, einwirkt. Die freie Säure krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, sublimirt und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser (CAHOURS, *A. ch.* [3] 19, 502).

3. **Tribrompropionsäuren** $C_3H_3Br_3O_2$. 1. Entsteht bei der Oxydation von Akroleïnbromid $C_3H_4O.Br_2$ mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42). — Bei 93° schmelzende Krystalle (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1098).

2. **Säure** $CH_2Br.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von α-Bromakrylsäure und Brom in CS_2 (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 92°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol. Die Salze sind sehr unbeständig.

4. **Chlorbrompropionsäure** $C_3H_4ClBrO_2 = CH_2Cl.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Durch Oxydation des Additionsproduktes von BrOH an Allylchlorid mit Salpetersäure (HENRY, *B.* 7, 757). — Schmelzp.: 37°; Siedep.: 215°.

Eine isomere Säure $CH_2Br.CHCl.CO_2H$ von nahezu denselben Eigenschaften soll durch Oxydation des Additionsproduktes von ClOH an Allylbromid entstehen (HENRY, *B.* 7, 758).

3. Brombuttersäuren.

Derivate der Normalbuttersäure. 1. **α-Monobrombuttersäure** $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Silberbutyrat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 123); aus Crotonsäure und HBr, neben wenig der β-Säure. — *Darstellung.* 1 Mol. Buttersäure und 2 Atome (nach TUPOLEW, *A.* 171, 249, $2^1/_3$ Atome) Brom werden auf 100° erhitzt (NAUMANN, *A.* 119, 115), indem man alle 3—4 Stunden die gebildete Bromwasserstoffsäure austreten lässt. In den ersten 4—5 Stunden ist die Einwirkung noch eine sehr schwache (LEY, *Ж.* 9, 129). Man erwärmt nur, bis der Röhreninhalt Rothweinfarbe angenommen hat, da sonst viel Dibrombuttersäure gebildet wird. Durch die rohe Säure wird bei 100° CO_2 geleitet und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Es bleibt dann noch etwas β-Brombuttersäure beigemengt (WISLICENUS, URECH, *A.* 165, 93). — α-Brombuttersäure ist ein nicht unzersetzt siedendes Oel (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283, geben den Siedepunkt 212—217° an); spec. Gew. = 1,54 bei 15°; löslich in 14,5—15 Thln. Wasser (SCHNEIDER, *J.* 1861, 457). — Die Salze krystallisiren schwer und schlecht. — $Pb(C_4H_6BrO_2)_2$. Pflasterartiger Niederschlag, ziemlich löslich in Alkohol (SCHNEIDER). — $Pb\bar{A}_2.2PbO$. — $Ag\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag (SCH.).

Methylester $CH_3.C_4H_6BrO_2$. Siedep.: 165—172° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 555).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6BrO_2$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 178° (cor.) (TUPOLEW); spec. Gew. = 1,345 bei 12° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 77). Zerfällt mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol in KBr, Alkohol und Crotonsäure. Liefert beim Kochen mit feinvertheiltem Silber Bromäthyl, Alkohol, Buttersäureäthylester, zwei isomere Korksäureester und Isocrotonsäureester (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 474 u. 479).

β-Brombuttersäure $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$. Bildet sich in kleiner Menge, neben viel α-Brombuttersäure, beim Erwärmen von Crotonsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure (HEMILIAN, *A.* 174, 325).

2. **α-Dibrombuttersäure** $C_4H_6Br_2O_2 = CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und Brom bei 150° (SCHNEIDER). — Dickes Oel. Siedep.: 140° bei 3 mm (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 74); löslich in 30—31 Thln. Wasser; spec. Gew. = 1,96 (SCHNEIDER).

αβ-Dibrombuttersäure $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Crotonsäure und Brom (KÖRNER, *A.* 137, 234; MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 12). — Lange Nadeln (aus Aether); monokline Krystalle. Schmelzp.: 78° (BULK, *A.* 139, 69); 90° (KÖRNER); 87° (MICHAEL, NORTON). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali β-Bromcrotonsäure. — Die Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser in Brommetall, Bromcrotonsäure, CO_2 und ein Oel C_3H_5Br (?) (K.)

3. **Tribrombuttersäuren** $C_4H_5Br_3O_2$. 1. Säure $CH_3.CHBr.CBr_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α-Brom-Crotonsäure $CH_3.CH:CBr.CO_2H$ und Brom (beide in CS_2 gelöst) (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 16). — Krystalle. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und CS_2.

2. Säure $CH_3.CBr_2.CHBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus β-Bromcrotonsäure und Brom (MICHAEL, NORTON). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 114°. Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

4. **Tetrabrombuttersäure** $C_4H_4Br_4O_2$ (?). *Bildung.* Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ wird mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120° erhitzt (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). — Monokline Tafeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmelzp.: 115°.

5. **Chlordibrombuttersäure** $C_4H_5ClBr_2O_2 = CH_3.CHBr.CClBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α-Chlorcrotonsäure und Brom (SARNOW, *A.* 164, 105). — Prismen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; heißes Wasser wirkt zersetzend. Schmelzp.: 92°. Zerfällt bei der Destillation in Br und β-Chlor-α-Crotonsäure; ebenso beim Behandeln mit Zn und HCl. Die meisten Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie zerfallen beim Kochen mit Wasser in CO_2, Brommetall und ein Oel C_3H_4ClBr (?), das weiterer Zersetzung unterliegt. — $Pb(C_4H_4ClBr_2O_2)_2$. Fällt aus concentrirten Lösungen in kleinen Nadeln nieder. — $Ag\bar{A}$. Kleinkrystallinischer Niederschlag.

Aldehyd $C_4H_5ClBr_2O$ (PINNER, *B.* 6, 1322). *Bildung.* Aus Chlorcrotonaldehyd und Brom, in der Kälte. — Oel, verbindet sich langsam mit Wasser zu festem Hydrat $C_4H_5ClBr_2O + H_2O$.

6. **Chlortribrombuttersäure** $C_4H_4ClBr_3O_2$ (PINNER, *B.* 8, 1324). *Bildung.* Durch Oxydation des Aldehyds mit rauchender HNO_3. — Kleine Blätter; Schmelzp.: 140°.

Aldehyd $C_4H_4ClBr_3O$. *Bildung.* Aus Chlorcrotonaldehyd und Brom in der Wärme. — Oel; verbindet sich mit Wasser zu $C_4H_4ClBr_3O + H_2O$. — Feine Nadeln; Schmelzp.: 78°. — Beim Behandeln mit Natron wird ein Oel ($C_3H_3ClBr_2$?) gebildet.

Derivate der Isobuttersäure. 1. **α-Bromisobuttersäure** $(CH_3)_2.CBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Isobuttersäure und Brom bei 140° (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 229). — Die rohe Säure wird abgesaugt und aus Aether umkrystallisirt (HELL, WALDBAUER, *B.* 10, 448). — Tafeln; Schmelzp.: 48°; Siedep.: 198—200°; Spec. Gew. = 1,5225 bei 60°, = 1,500 bei 100°. Durch kaltes Wasser wird sie verflüssigt; bei anhaltendem Kochen mit Wasser zerfällt sie vollständig in HBr und Oxyisobuttersäure. Beim Kochen mit Baryt wird neben Oxyisobuttersäure auch Methakrylsäure $C_4H_6O_2$ gebildet (ENGELHORN, *A.* 200, 68).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6BrO_2$. Siedep.: 163,6° (cor.) (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336); Spec. Gew. = 1,1323 bei 0° (M.), = 1,328 bei 0°, = 1,300 bei 19,5° (HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320).

β-Bromisobuttersäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2Br}\!\!>\!C.CO_2H$. *Bildung.* Aus Methakrylsäure und HBr (ENGELHORN, *A.* 200, 65). — *Darstellung.* 1 Vol. Methakrylsäure, gemischt mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, bleibt einige Zeit bei 0° stehen. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit CS_2 aus. — Krystallmasse. Schmelzp.: 22°. Zerfällt beim Kochen mit Baryt glatt in HBr und Methakrylsäure.

2. **Tribromisobuttersäure** $C_4H_5Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Brommethakrylsäure $C_4H_5BrO_2$ und Brom bei 100° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 349). — Kleine Prismen. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Brommetall und Dibrommethakrylsäure $C_4H_4Br_2O_2$.

3. **Tetrabromisobuttersäure** $C_4H_4Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Dibrommethakrylsäure und Brom bei 120—125° (CAHOURS). — Krystallisirt; zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Brommetall und Tribrommethakrylsäure $C_4H_3Br_3O_2$.

4. Bromvaleriansäuren.

1. **α-Bromisovaleriansäure** $C_5H_9BrO_2 = (CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Silberisovalerianat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 122); aus Isovaleriansäure und Brom bei 150° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 78). — *Darstellung.* Aequivalente Mengen Isovaleriansäure und Brom werden im Wasserbade erhitzt und alle 3—4 Stunden der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen (LEY, POPOW, *A.* 174, 63). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel (B.; L., P.; FITTIG, CLARK, *A.* 139, 199). (CAHOURS will den Siedepunkt 226—230° beobachtet haben.) In Wasser wenig löslich. Die Salze sind leicht löslich, unkrystallisirbar und wenig beständig.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_8BrO_2$. Siedep.: 190—194° (CAHOURS).

Brommethyläthylessigsäure $C_5H_9BrO_2 = C_2H_5.CBr(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Tiglinsäure und Angelikasäure $C_5H_8O_2$ verbinden sich mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte und geben dieselbe Säure $C_5H_9BrO_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 109). — Monokline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 66—66,5°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Wasser hauptsächlich in HBr und Tiglinsäure, und zum kleineren Theile in CO_2, HBr und Pseudobutylen. Sodalösung bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in Pseudobutylen, CO_2 und HBr; dabei wird nur wenig Tiglinsäure gebildet. — Wird von Natriumamalgam zu Methyläthylessigsäure reducirt; daneben entsteht wenig einer Säure $C_{10}H_{18}O_4$.

Dieselbe (?) Brommethyläthylessigsäure $C_2H_5.CBr(CH_3).CO_2H$ entsteht auch beim Erhitzen von Methyläthylessigsäure mit Brom auf 150—160° (BÖCKING, *A.* 204, 23). — Diese Säure ist flüssig, nicht unzersetzt destillirbar. Ihr Aethylester zerfällt beim Kochen mit Sodalösung langsam, aber glatt in HBr und α-Methyl-α-Oxybuttersäure $C_2H_5.C(OH)(CH_3).CO_2H$. Diese Brommethyläthylessigsäure mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Ihr Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$ ist flüssig, siedet bei 185° und hat ein spec. Gew. = 1,2275 bei 18°, gegen Wasser von 4°.

2. **Dibrommethyläthylessigsäure** $C_5H_8Br_2O_2 = CH_3.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$ (JAFFÉ, *A.* 135, 293). *Bildung.* Angelika- und Tiglinsäure in CS_2 gelöst, verbinden sich direkt mit Brom zu derselben Säure $C_5H_8Br_2O_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 123). — **Trikline Krystalle**

(aus CS_2); Schmelzp.: 86—86,5°. In kaltem Wasser unlöslich, leicht in CS_2 und Alkohol. Geht durch Natriumamalgam in Tiglinsäure über und ebenso bei der Destillation (DEMARÇAY, *B.* 8, 830). Die Salze sind sehr unbeständig und zerfallen beim Kochen mit Wasser in Brommetall, CO_2 und C_4H_7Br (Siedep.: 86—88°) (JAFFÉ). Beim Kochen der freien Säure mit Wasser findet dieselbe Zerlegung statt, nur wird nebenher Tiglinsäure gebildet (PAGENSTECHER). — Durch Silberlösung wird schon in der Kälte fast alles Brom als AgBr gefällt (SCHMIDT, *B.* 12, 255).

Das Kaliumsalz $K.C_5H_7Br_2O_2$ wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in Blättchen gefällt. Es ist in concentrirter Kalilauge fast ganz unlöslich (Reindarstellung der Dibrommethyläthylessigsäure) (JAFFÉ).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_7Br_2O_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 185° (JAFFÉ).

5. Bromcapronsäuren.

1. **Bromnormalcapronsäure** $C_6H_{11}BrO_2$. a. *α*-Säure $CH_3.(CH_2)_3CHBr.CO_2H$ (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 78). *Bildung.* Aus Capronsäure und Brom bei 140°. — Flüssig. Siedep.: gegen 240°.

b. Säure aus Hydrosorbinsäure. Beim Vermischen gleicher Volume Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure scheidet sich sehr bald die Säure $C_6H_{11}BrO_2$ ölig ab (FITTIG, *A.* 200, 42). — Schweres Oel von angenehmem Geruche. Wird bei —18° nicht fest. Nicht destillirbar. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Normalcapronsäure über. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder mit Sodalösung in HBr, Hydrosorbinsäure und eine Säure $C_6H_{12}O_3$.

c. Isobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 128). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 85—86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether, CS_2.

$Ag.C_6H_{10}BrO_2$.

d. Bromhydroäthylcrotonsäure. *Bildung.* Bei längerem Stehen in der Kälte von Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$ mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, *A.* 200, 23). — Krystallmasse; Schmelzp.: 25°. Bleibt leicht flüssig. Wird von Natriumamalgam in Hydroäthylcrotonsäure $C_6H_{12}O_2$ übergeführt. Zerfällt mit Sodalösung schon bei 0° in CO_2, HBr und Amylen $C_2H_5.CH:CH.CH_3$. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen der Säure mit Wasser im Rohr auf 100°, aber daneben tritt auch namhafte Zerlegung in HBr und Aethylcrotonsäure ein.

2. **Dibromcapronsäuren** $C_6H_{10}Br_2O_2$. a. *α*-Säure $(CH_3)_2.CH.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom (WILLIAMS, *B.* 6, 1095). — Krystallisirt aus CS_2 in großen Krystallen; Schmelzp.: 99°. In kaltem Wasser unlöslich. Geht durch Natriumamalgam wieder in Brenzterebinsäure über. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure $C_6H_8O_2$ (MIELCK, *A.* 180, 53).

b. Isodibromcapronsäure. *Bildung.* Aus Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 314). — Zähe Flüssigkeit, unlöslich in Wasser. Giebt mit alkoholischem Kali Sorbinsäure $C_6H_8O_2$. Verliert schon bei 50° Bromwasserstoff (FITTIG, *A.* 200, 46). Zerfällt beim Kochen mit Wasser langsam in Sorbinsäure, Oxyhydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_3$ (wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Bromhydrosorbinsäure) und das Lakton $C_6H_{10}O_2$.

c. Aus Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (FITTIG, *A.* 200, 44). — Große Krystalle (aus CS_2) ziemlich leicht löslich in CS_2, sehr schwer selbst in siedendem Wasser. Schmelzp.: 68°. — Beim Kochen mit Wasser oder Soda wird Sorbinsäure regenerirt.

d. Isosorbinsäure verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 128). — Syrup. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei der Destillation.

e. Dibromhydroäthylcrotonsäure. *Bildung.* Aus Aethylcrotonsäure und Brom (FITTIG, *A.* 200, 35; vgl. MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). — Große Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 80,5°. Wird von Sodalösung schon in der Kälte größtentheils in CO_2, HBr und Bromamylen C_5H_9Br (Siedep.: 110—112°) gespalten. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entsteht auch Bromamylen, daneben aber Hexerinsäure $C_6H_{12}O_4$ und etwas Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$.

3. **Tetrabromcapronsäure** $C_6H_8Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 323). — *Darstellung.* 1 Thl. Sorbinsäure wird mit 10 Thln. CS_2 übergossen und allmählich 1,43 Thl. Brom eingetragen. Die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden mit CS_2 gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (KACHEL, FITTIG, *A.* 168, 277). — Monokline Krystalle (aus Alkohol), in kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol. Schmelzp.: 183°. Durch Natriumamalgam wird

zunächst alles Brom entzogen: es entsteht Sorbinsäure und dann Hydrosorbinsäure. — Wird von Wasser bei 100° nicht zersetzt, leicht aber von Alkalien (FITTIG, *A.* 200, 58). Beim Kochen der Säure mit Wasser und $BaCO_3$ entweicht Akroleïn (?). — Die Salze krystallisiren gut, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser in Brommetall, freie Tetrabromcapronsäure, HBr u. s. w.

Salze: KACHEL, FITTIG. — $NaC_6H_7Br_4O_2 + 2H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in concentrirter Sodalösung (Gewinnung der Tetrabromcapronsäure aus den Mutterlaugen; charakteristisches Salz). — $Ca\bar{A}_2 + 7H_2O$. Große, glänzende Blättchen. — $Ba\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen, in kaltem Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz.

6. Bromönanthsäure $C_7H_{13}BrO_2 = CH_3.(CH_2)_4.CHBr.CO_2H$.

Bildung. Aus Oenanthsäure und Brom (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 83). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt (HELMS, *B.* 8, 1168); Siedep.: 250° (CAHOURS).

7. Dibromcaprinsäure $C_{10}H_{18}Br_2O_2$.

Bildung. Aus Amydecylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ und Brom (HALL, SCHOOP, *B.* 12, 194). — Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und noch vollständiger mit Alkalien; dabei tritt ein bromhaltiges Oel auf, aber keine Kohlensäure.

8. Tetrabrommyristinsäure $C_{14}H_{24}Br_4O_2$.

Darstellung. Durch Vereinigung von Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$ mit Brom (MASINO, *A.* 202, 176). — Wenig beständig. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in HBr und Dibrommyristolsäure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$.

9. Brompalmitinsäuren.

1. **Dibrompalmitinsäure** $C_{16}H_{30}Br_2O_2$. a. Aus Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 24). — Amorphe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien oder Alkohol. Schmelzp.: 29°. Die Salze sind amorph. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien wird Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ gebildet. Silberoxyd erzeugt Oxyhypogäsäure $C_{16}H_{30}O_3$.

b. Aus Gaïdinsäure $C_{16}H_{30}O_2$ und Brom (SCHRÖDER). — Krystallisirt, giebt mit alkoholischem Kali Palmitolsäure.

2. **Tribrompalmitinsäure** $C_{16}H_{29}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromhypogäsäure und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 27). — Gelblich-weiße, amorphe Masse. Schmelzp.: 39°. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in die Säure $C_{16}H_{27}BrO_2$ über.

3. **Tetrabrompalmitinsäure** $C_{16}H_{28}Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 29). — Hellgelbe Krystallblättchen.

10. Bromstearinsäuren.

1. **Bromstearinsäure** $C_{18}H_{35}BrO_2$ (OUDEMANS, *J.* 1863, 334). *Bildung.* Aus Stearinsäure, Brom und Wasser bei 130—140°. — Amorph; Schmelzp.: 41°; spec. Gew. = 1,0653 bei 20°. Die Säure zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit wässrigem Alkali. Das Silbersalz zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in AgBr und eine Säure $C_{18}H_{34}O_2$. — $Na.C_{18}H_{34}BrO_2$. Krystalle (aus Alkohol).

2. **Dibromstearinsäure** $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ (OVERBECK, *A.* 140, 42). a. Aus Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und Brom. — Schweres, gelbes Oel. Alkoholisches Kali zerlegt die Säure schon in der Kälte in HBr und Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. Beim Erhitzen mit 4 Mol. alkoholischen Kalis auf 100° entsteht Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Mit Silberoxyd und Wasser gekocht giebt Dibromstearinsäure Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ und Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.

b. Aus Elaïdinsäure und Brom (BURG, *J.* 1864, 341; OVERBECK, *A.* 140, 61). — Krystallinisch; Schmelzp.: 27°. Geht durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure über. Alkoholisches Kali wirkt erst bei höherer Temperatur ein und liefert Stearolsäure. — Das Baryumsalz ist gummiartig, in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar.

3. **Tribromstearinsäure** $C_{18}H_{33}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ und Brom (OVERBECK). — Oelig.

4. **Tetrabromstearinsäure** $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ (OVERBECK). *Bildung.* Aus Stearolsäure und Brom an der Sonne. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 70°.

11. Brombehensäuren.

1. **Dibrombehensäure** $C_{22}H_{42}Br_2O_2$. a. Aus Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 40; OTTO, *A.* 135, 226). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 42—43°.

Geht mit Natriumamalgam in Erucasäure über. Alkoholisches Kali entzieht in der Kälte 1 Mol. HBr unter Bildung von Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$; bei 150° entsteht Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$. Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser werden Oxyerucasäure $C_{22}H_{42}O_3$ und Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ gebildet.

Salze: OTTO. — $Ba(C_{22}H_{41}Br_2O_2)_2$. Schmieriger Niederschlag. — $Pb\bar{A}_2$. Pflasterartiger Niederschlag. Löst sich in viel heißem, absoluten Alkohol und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab.

b. Aus Brassidinsäure und Brom (HAUSSKNECHT). — Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 54°. Natriumamalgam wirkt langsam ein und erzeugt Brassidinsäure. Kochende alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung; erst bei 210—220° wird Behenolsäure gebildet.

2. **Tribrombehensäure** $C_{22}H_{41}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromerucasäure und Brom (HAUSSKNECHT). — Schmelzp.: 31—32°. Durch alkoholisches Kali wird leicht ein Mol. HBr abgespalten.

3. **Tetrabrombehensäure** $C_{22}H_{40}Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 77—78°. Geht durch Natriumamalgam langsam in Erucasäure (?) über.

3. Jodirte Fettsäuren.

Diese Säuren können nicht durch direktes Jodiren der Fettsäuren gewonnen werden. Man erhält sie: 1) durch Anlagerung von HJ an ungesättigte Säure $C_4H_6O_2 + HJ = C_4H_7JO_2$; 2) aus mehratomigen Säuren durch Behandeln mit HJ (oder PJ_3): $C_3H_5(OH)O_2 + HJ = C_3H_5JO_2 + H_2O$; 3) die Ester der gebromten Säuren setzen sich mit KJ um in KBr und Ester der jodirten Säuren. Durch Jodwasserstoffsäure wird in denselben das Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht (KEKULÉ, *A.* 131, 223). $C_2H_3JO_2 + HJ = C_2H_4O_2 + J_2$. — Gegen Wasser verhalten sich die jodirten Säuren wie die gebromten.

1. Jodessigsäuren.

1. **Monojodessigsäure** $C_2H_3JO_2 = CH_2J.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit $(C_2H_3O_2)_2JCl$ (S. 216) auf 100° (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 484). $(C_2H_3O)_2O + (C_2H_3O)_2JCl = C_2H_3JO_2 + C_2H_3OCl + C_2H_3O_2.CH_3 + CO_2$; durch Zerlegen des jodessigsauren Aethyls mit concentrirtem Barytwasser (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 125). — *Darstellung.* Man kocht Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 484). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 82°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

Salze: PERKIN, DUPPA. — $Ba(C_2H_2JO_2)_2$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser. — $Pb\bar{A}_2$. Vierseitige Prismen.

Aethylester $C_2H_5.C_2H_2JO_2$. *Darstellung.* Bromessigester oder Chloressigester (KEKULÉ), KJ und 3 Vol. Alkohol bleiben einige Stunden in der Wärme stehen (P., D.). — Siedep.: 178 bis 180° (BUTLEROW, *B.* 5, 479). — Setzt sich mit Jodäthyl bei 230° in Essigäther und Aethylenjodür um. $C_2H_2JO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_4J_2$ (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 13, 489). — Mit Methylsulfid entsteht Methylthioglykolsäureester, der nur langsam in Thiodiglylsäureester übergeht. — I. $J.CH_2.CO_2.C_2H_5 + (CH_3)_2S = S(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$, — und II. $S(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3.J$ (LETTS, *J.* 1878, 685).

Amid $C_2H_2JO.NH_2$. *Bildung.* Man lässt eine alkoholische Lösung von Chloracetamid einige Tage mit festem KJ stehen (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 6). — Prismen (aus Wasser).

Aldehyd $CH_2J.CHO$ (GLINSKY, *Z.* 1868, 618). *Bildung.* Beim Kochen von Chloraldehyd mit Jodkaliumlösung. — Bräunliche Flüssigkeit, nicht destillirbar. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Wird durch Salpetersäure zu Jodessigsäure oxydirt.

2. **Dijodessigsäure** $CHJ_2.CO_2H$ (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 351). Dibromessigsaures Aethyl setzt sich mit KJ und Alkohol in dijodessigsaures Aethyl $C_2H_5.C_2HJ_2O_2$ um. Dies ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Ammoniak rasch in Dijodacetamid $(C_2HJ_2O)NH_2$ umgewandelt wird. Dijodessigsaures Aethyl wird schon in der Kälte durch Kalkmilch verseift. — Die freie Säure bildet schwefelgelbe, in Wasser wenig lösliche Krystalle. — $Ba(C_2HJ_2O_2)_2$. Blaßgelbe Rhomboëder, in Wasser mäßig löslich.

2. Jodpropionsäuren.

α-**Jodpropionsäure** $C_3H_5JO_2 = CH_3.CHJ.CO_2H$ (WICHELHAUS, *A.* 144, 352). *Bildung.* Aus Milchsäure und PJ_3. — Dickes Oel, in Wasser kaum löslich.

β-Jodpropionsäure $CH_2J.CH_2.CO_2H$ (BEILSTEIN, *A.* 120, 226; 122, 366). *Bildung.* Aus Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ und PJ_2; aus Akrylsäure $C_3H_4O_2$ und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 130° (WISLICENUS, *A.* 166, 1). — *Darstellung.* 52 ccm wässriger Glycerinsäure (spec. Gew. = 1,26) werden mit 100 g PJ_2 in kleinen Antheilen versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Verlauf man erhitzt, um eine zweite, weniger heftige Reaktion hervorzurufen. Das Produkt wird mit Ligroïn oder CS_2 ausgeschüttelt (ERLENMEYER, *A.* 191, 284).

Glasglänzende Krystallblätter, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem. Aeufserst leicht löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 82°. Silberlösung scheidet schon in der Kälte AgJ ab. HJ reducirt bei 180° zu Propionsäure, ebenso Natriumamalgam (MOLDENHAUER, *A.* 131, 328). Zerfällt beim Destilliren mit Bleioxyd in HJ und Akrylsäure (BEILSTEIN). Beim Kochen mit viel Wasser werden Hydrakrylsäure und wenig Akrylsäure gebildet; bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Hydrakrylsäure $C_3H_6O_3$, und bei längerer Einwirkung Parakrylsäure $C_3H_4O_2$.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4JO_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von β-Jodpropionsäure mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 167). Das Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (WICHELHAUS, *B.* 1, 25; WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 129) liefert ein chlorhaltiges Produkt, indem gleichzeitig Jodäthyl auftritt. — Siedep.: 160—170° (LEWKOWITSCH); 200° (WICHELHAUS).

3. Jodbuttersäuren.

1. **α-Jodbuttersäure** $C_4H_7JO_2 = CH_3.CH_2.CHJ.CO_2H$. *Bildung.* Crotonsäure verbindet sich mit rauchender HJ bei 100°. Es entsteht vorwiegend α-Jodbuttersäure neben wenig β-Säure (HEMILIAN, *A.* 174, 324). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 110° (FITTIG, *B.* 9, 1194).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6JO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäureester mit KJ und Alkohol (HELL, *B.* 6, 29). — Schwachgelbliche Flüssigkeit, siedet unter geringer Zersetzung bei 190—192°.

2. **β-Jodbuttersäure** $CH_3.CHJ.CH_2.CO_2H$ entsteht neben der α-Säure aus Crotonsäure und HJ. — Flüssig (FITTIG).

3. **Jodisobuttersäure** $(CH_3)_2.CJ.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Methakrylsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 0° (FITTIG, PAUL, *A.* 188, 58). — Krystallisirt aus CS_2 in Tafeln, aus conc. HJ in grofsen Prismen. Schmelzp.: 36°. In Wasser schwer löslich.

4. Jodvaleriansäuren $C_5H_9JO_2$.

1. **Hydrojodtiglinsäure** $(CH_3.CH_2).CJ(CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Tiglinsäure $C_5H_8O_2$ und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte (SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 115; *B.* 12, 255). — Krystallnadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Schmelzp.: 86,5°. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Geht beim Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Methyläthylessigsäure über. Zerfällt mit Silberlösung schon in der Kälte in HJ und Tiglinsäure.

2. **Hydrojodangelikasäure.** *Bildung.* Aus Angelikasäure. Angelikasäure verbindet sich mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte zu einer Säure $C_5H_9JO_2$, die in Prismen krystallisirt, bei 46° schmilzt und in Wasser viel leichter löslich ist als Hydrojodtiglinsäure $C_5H_9JO_2$. Gegen Wasserstoff und Silberlösung verhält sie sich aber ganz wie Letztere. Neben Hydrojodangelikasäure bildet sich etwas Hydrojodtiglinsäure. Behandelt man Angelikasäure mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,96, so wird neben der Säure $C_5H_9JO_2$ (Schmelzp.: 46°) eine erhebliche Menge der Säure $C_5H_9JO_2$ (Schmelzp.: 86,5°) gebildet (SCHMIDT, *B.* 12, 255).

5. Jodnormalcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$.

Bildung. Beim Vermischen von 1 Vol. Hydrosorbinsäure mit 1½ Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure scheidet sich rasch die Säure $C_6H_{11}JO_2$ ab (FITTIG, *A.* 200, 44). — Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Normalcapronsäure über. Dieselbe Säure scheint bei der Einwirkung von HJ auf Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ zu entstehen.

6. Dibromjodstearinsäure $C_{18}H_{33}Br_2JO_2$.

Bildung. Aus Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$ und Brom (CLAUS, *B.* 10, 1917).

4. Cyanfettsäuren.

Die cyanirten Säuren entstehen aus den gechlorten oder gebromten Säuren durch Umsetzung mit KCy. Nur das Anfangsglied, die Cyanameisensäure, wird auf eine besondere Art gewonnen. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen die cyanirten Säuren in NH_3 und zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. — $C_nH_{2n}.CN.CO_2H + 2H_2O = NH_3 + C_nH_{2n}(CO_2H)_2$.

1. Cyanameisensäure (Cyankohlensäure) C_2HNO_2 = $CN.CO_2H$.

Nur die Ester dieser Säure existiren. Sie entstehen aus den Estern der Oxaminsäure durch Wasserentziehung. $NH_2.C_2O_2.O.CH_3 = CN.CO_2.CH_3 + H_2O$. (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193). Es sind Flüssigkeiten, welche sich direkt mit H_2S verbinden und durch Wasser in Alkohole, CO_2 und HCN zerfallen.

Methylester $CH_3.C_2NO_2$. Stechend ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 100 bis 101°.

Aethylester $C_2H_5.C_2NO_2$. *Darstellung.* Man destillirt gleiche Theile Oxamethan $NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$ und P_2O_5. — Gleiche Moleküle Oxamethan und PCl_5 werden gemischt, die Reaktion durch sehr gelindes Erwärmen hervorgerufen und hierauf das doppelte Volumen Ligroïn zugegeben. Der gefällte Niederschlag $CCl_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$ wird gepresst, getrocknet und destillirt (WALLACH, *A.* 184, 12). — Siedep.: 115—116°; leichter als Wasser und darin unlöslich. Zerfällt langsam mit Wasser, rasch durch Alkalien, in Alkohol, CNH und CO_2. Mit kalter concentrirter Salzsäure in Berührung tritt Zerlegung in NH_4Cl, $C_2H_5.OH$ und Oxalsäure ein. Ammoniak wirkt lebhaft ein nach der Gleichung: $C_2H_5.CN.CO_2 + 2NH_3 = NH_4.CN + CO(NH_2).OC_2H_5$ (Urethan). Ebenso verhalten sich organische Basen. Wird der Ester mit trocknem Salzsäuregas gesättigt oder mit Brom versetzt und dann auf 100° erhitzt, so geht er in polymeren paracyanameisensauren Ester über. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Zink und wenig concentrirter Salzsäure zu Amidoessigsäure $C_2H_5NO_2$ reducirt: $C_2H_5.CN.CO_2 + H_2O + H_4 = C_2H_5.OH + CH_2(NH_2).CO_2H$ (WALLACH).

Isobutylester $C_4H_9.C_2NO_2$. Siedep.: 146°.

Cyanameisensäure-Amid $C_2N_2H_2O = (CN)_2.H_2O = CN.CO.NH_2$. *Bildung.* 96procentige Essigsäure wird mit Cyangas gesättigt und dann einige Stunden auf 100° erwärmt. Nach mehrmonatlichem Stehen wird vom gebildeten Oxamid abfiltrirt und das Filtrat über Aetzkalk im Exsiccator verdunstet (BEKETOW, *Ж.* 7, 99). — Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 60°. Zerfällt bei 120° in Blausäure und Cyanursäure: $3C_2N_2H_2O = 3CNH + C_3N_3H_3O_3$. Geht durch concentrirte Salzsäure allmählich in Oxamid über. Zerfällt beim Kochen mit Silberlösung nach der Gleichung: $C_2N_2H_2O + AgNO_3 + H_2O = AgCN + NH_4NO_3 + CO_2$.

Paracyanameisensäure $(CN.CO_2H)x$ (WEDDIGE). Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn cyanameisensaures Aethyl mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt wird.

Paracyanameisensaures Aethyl krystallisirt aus reinem Alkohol in kleinen Nadeln, aus der salzsauren Flüssigkeit in sechsseitigen Prismen. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Alkohol, noch weniger in Aether oder Wasser. Schmelzp.: 165°. Nicht destillirbar und nicht sublimirbar. Concentrirte Mineralsäuren oder kochende Alkalien zerlegen den Ester in Alkohol, NH_3 und Oxalsäure.

Versetzt man den Ester mit Kalilauge in der Kälte, so entsteht das Kaliumsalz der Paracyanameisensäure. Die freie Säure kann daraus durch Salzsäure gefällt werden. Sie bildet ein in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver; treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Oxalsäure. Schmilzt über 250° unter Zersetzung. — $(KC_2NO_2)x$. Lange Nadeln; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, löslich in NH_3 und daraus durch HNO_3 fällbar.

Methylester $(CH_3.CN.CO_2)x$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J, oder aus cyanameisensaurem Methyl und Salzsäuregas. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154°.

Isobutylester $(C_4H_9.CN.CO_2)x$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 158°.

Amid $[(CN.CO)NH_2]x$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak. — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in NH_3 und Oxalsäure.

Methylamid $[(CN.CO).NCH_3.H]x$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Methylamin. — Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol. Schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

2. Cyanessigsäure $CH_2(CN).CO_2H$.

Bildung. Chloressigester setzt sich beim Kochen mit Cyankaliumlösung um in KCl und Cyanessigester (KOLBE, MÜLLER, *A.* 131, 348, 350). — *Darstellung.* 250 g Chloressigester werden mit 300 g KCy und 1200 g H_2O so lange gekocht, bis der Geruch nach Blau-
…ralisirt, im Wasserbade concentrirt, mit
…lt. Die rohe Säure wird in Wasser ge-
…ehandelt und dann vorsichtig concentrirt
…: 55° (HOFF, *J.* 1875, 528). Zerfällt
…irkt erst beim Kochen zersetzend ein.
…yanessigsäure ein und bildet CO_2, HBr
… $= CBr_2CN.CO_2H + HBr = CBr_2H.CN$
…H_4Br (HOFF, *B.* 7, 1383 und 1571).
…gsäure in Essigsäure und Blausäure,
…57, 69).
…eicht löslich. $KC_3H_2NO_2$. Zerfließlich. —
…$_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Un-
…r, erhalten durch Fällen des Amoniak-
…stalle. — $Cu\bar{A}_2$. Kleine grüne Nadeln;
…$Ag\bar{A}$. Gelber leicht zersetzlicher Nieder-

…HOFF).
…anessigsäure und PCl_5 (MULDER, *Bl.*

…, neben dem isomeren Bromessigsäure-
…00° (HÜBNER, *A.* 131, 66). — Schwerer
…Verbindung. Nadeln, dem regulären
…und Cyanessigsäure.
…dem Aethylester und NH_3 (HOFF). —

…he S. 260.)
…*ung.* Beim Kochen von Dibromessig-
…160). — Flüssig. Geht beim Kochen

…$(CN).CO_2H. + 1\frac{1}{2}H_2O$.
…n alkalische Kaliumpermanganatlösung
…). — *Darstellung.* Man erhitzt 100 g
…n Wasserbade, fügt zur erhaltenen Lösung
…hinzu. Man filtrirt, neutralisirt das Filtrat
…n K_2SO_4. Aus dem Filtrat vom Kalium-
… Nun wird zum Syrup verdunstet, 20 g
…er verdünnt und dann (500 ccm) Alkohol
…Säure übersättigt man schwach mit Baryt,
…sser auf und fällt das Baryumsalz durch
… — Amorph, gelb, erweicht bei 100°.
ist bei 140° wasserfrei. Zersetzt sich oberhalb 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Chamäleonlösung nur langsam angegriffen. Zerfällt beim Glühen mit Aetzkali in Oxalsäure und Aethylamin. $C_4H_5NO_2 + 2KHO = K_2.C_2O_4 + C_2H_5.NH_2$. Reagirt stark sauer. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $K.C_4H_4NO_2 + 5H_2O$. Fest, durchsichtig. Hält bei 190° noch 1 H_2O zurück. — $Mg\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca\bar{A} + 2H_2O$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wässrigen Lösung durch ein gleiches Volumen Alkohol (84%) gefällt. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Farbloses Pulver. Verliert bei 160—170° 1 H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Alkohol (40%). — $Ba(C_4H_4NO_2).Ba(OH)_2.3H_2O$ (bei 115°). *Bildung.* Beim Fällen des neutralen Baryumsalzes mit Barythydrat und Alkohol (84%) — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Weißer Niederschlag. — $Ag\bar{A} + \frac{1}{4}H_2O$ (bei 100°). Niederschlag. — $2Ag\bar{A}.Ag(OH) + H_2O$ (bei 100°). Durch Fällen des basischen Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

Perchlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccsäure) $CCl_2(CN).CCl_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Perchlorbernsteinsäureester und Ammoniakgas (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 72). — Vierseitige Säulen; Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Starke Säure. — Das Ammoniaksalz zersetzt sich bei 100° unter Abscheidung von CO_2 und NH_4Cl. Es hinterbleibt das Amid $C_2Cl_4(CN).CO.NH_2$.

Name___ Ward or Room___ Hosp. No.___
Doctor___ Lab. No.___
W.B.C.___ Polys.___ Lymphs.___
Amount and Appearance___
Smear___
Culture___ Pellicle___
Sugar___ Globulin___
Wasserman___ Gold Curve___
Remarks___
___ Director
SPINAL FLUID Date
FORM 653 PHYSICIANS' RECORD CO., CHICAGO PRINTED IN U.S.A.

4. Cyanfettsäuren.

Die cyanirten Säuren entstehen aus den gechlorten oder gebromten Säuren durch Umsetzung mit KCy. Nur das Anfangsglied, die Cyanameisensäure, wird auf eine besondere Art gewonnen. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen die cyanirten Säuren in NH_3 und zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. — $C_nH_{2n}.CN.CO_2H + 2H_2O = NH_3 + C_nH_{2n}(CO_2H)_2$.

1. Cyanameisensäure (Cyankohlensäure) C_2HNO_2 = $CN.CO_2H$.

Nur die Ester dieser Säure existiren. Sie entstehen aus den Estern der Oxaminsäure durch Wasserentziehung. $NH_2.C_2O_2.O.CH_3 = CN.CO_2.CH_3 + H_2O$. (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193). Es sind Flüssigkeiten, welche sich direkt mit H_2S verbinden und durch Wasser in Alkohole, CO_2 und HCN zerfallen.

Methylester $CH_3.C_2NO_2$. Stechend ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 100 bis 101°.

Aethylester $C_2H_5.C_2NO_2$. *Darstellung.* Man destillirt gleiche Theile Oxamethan $NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$ und P_2O_5. — Gleiche Moleküle Oxamethan und PCl_5 werden gemischt, die Reaktion durch sehr gelindes Erwärmen hervorgerufen und hierauf das doppelte Volumen Ligroin zugegeben. Der gefällte Niederschlag $CCl_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$ wird gepresst, getrocknet und destillirt (WALLACH, *A.* 184, 12). — Siedep.: 115—116°; leichter als Wasser und darin unlöslich. Zerfällt langsam mit Wasser, rasch durch Alkalien, in Alkohol, CNH und CO_2. Mit kalter concentrirter Salzsäure in Berührung tritt Zerlegung in NH_4Cl, $C_2H_5.OH$ und Oxalsäure ein. Ammoniak wirkt lebhaft ein nach der Gleichung: $C_2H_5.CN.CO_2 + 2NH_3 = NH_4.CN + CO(NH_2).OC_2H_5$ (Urethan). Ebenso verhalten sich organische Basen. Wird der Ester mit trocknem Salzsäuregas gesättigt oder mit Brom versetzt und dann auf 100° erhitzt, so geht er in polymeren paracyanameisensauren Ester über. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Zink und wenig concentrirter Salzsäure zu Amidoessigsäure $C_2H_5NO_2$ reducirt: $C_2H_5.CN.CO_2 + H_2O + H_4 = C_2H_5.OH + CH_2(NH_2).CO_2H$ (WALLACH).

Isobutylester $C_4H_9.C_2NO_2$. Siedep.: 146°.

Cyanameisensäure-Amid $C_2N_2H_2O = (CN)_2.H_2O = CN.CO.NH_2$. *Bildung.* 96procentige Essigsäure wird mit Cyangas gesättigt und dann einige Stunden auf 100° erwärmt. Nach mehrmonatlichem Stehen wird vom gebildeten Oxamid abfiltrirt und das Filtrat über Aetzkalk im Exsiccator verdunstet (BEKETOW, *Ж.* 7, 99). — Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 60°. Zerfällt bei 120° in Blausäure und Cyanursäure: $3C_2N_2H_2O = 3CNH + C_3N_3H_3O_3$. Geht durch concentrirte Salzsäure allmählich in Oxamid über. Zerfällt beim Kochen mit Silberlösung nach der Gleichung: $C_2N_2H_2O + AgNO_3 + H_2O = AgCN + NH_4NO_3 + CO_2$.

Paracyanameisensäure $(CN.CO_2H)x$ (WEDDIGE). Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn cyanameisensaures Aethyl mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt wird.

Paracyanameisensaures Aethyl krystallisirt aus reinem Alkohol in kleinen Nadeln, aus der salzsauren Flüssigkeit in sechsseitigen Prismen. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Alkohol, noch weniger in Aether oder Wasser. Schmelzp.: 165°. Nicht destillirbar und nicht sublimirbar. Concentrirte Mineralsäuren oder kochende Alkalien zerlegen den Ester in Alkohol, NH_3 und Oxalsäure.

Versetzt man den Ester mit Kalilauge in der Kälte, so entsteht das Kaliumsalz der Paracyanameisensäure. Die freie Säure kann daraus durch Salzsäure gefällt werden. Sie bildet ein in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver; treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Oxalsäure. Schmilzt über 250° unter Zersetzung. — $(KC_2NO_2)x$. Lange Nadeln; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, löslich in NH_3 und daraus durch HNO_3 fällbar.

Methylester $(CH_3.CN.CO_2)x$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J, oder aus cyanameisensaurem Methyl und Salzsäuregas. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154°.

Isobutylester $(C_4H_9.CN.CO_2)x$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 158°.

Amid $[(CN.CO)NH_2]x$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak. — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in NH_3 und Oxalsäure.

Methylamid $[(CN.CO).NCH_3.H]x$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Methylamin. — Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol. Schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

2. Cyanessigsäure $CH_2(CN).CO_2H$.

Bildung. Chloressigester setzt sich beim Kochen mit Cyankaliumlösung um in KCl und Cyanessigester (KOLBE, MÜLLER, *A.* 131, 348, 350). — *Darstellung.* 250 g Chloressigester werden mit 300 g KCy und 1200 g H_2O so lange gekocht, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist. Die Lösung wird genau neutralisirt, im Wasserbade concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Säure wird in Wasser gelöst, mit $PbCO_3$ geschüttelt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann vorsichtig concentrirt (MEVES, *A.* 143, 201). — Krystallisirt; Schmelzp.: 55° (HOFF, *J.* 1875, 528). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Acetonitril. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein. Brom wirkt bei gelindem Erwärmen auf wässrige Cyanessigsäure ein und bildet CO_2, HBr und Dibromacetonitril. $CH_2.CN.CO_2H + Br_4 = CBr_2CN.CO_2H + HBr = CBr_2H.CN + CO_2 + HBr$. Daneben entstehen $CHBr_3$ und NH_4Br (HOFF, *B.* 7, 1383 und 1571). Durch Zink und Schwefelsäure zerfällt Cyanessigsäure in Essigsäure und Blausäure, resp. in NH_3 und Ameisensäure (WHEELER, *Z.* 1867, 69).

Salze: MEVES. Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich. $KC_3H_2NO_2$. Zerfliefslich. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallisirt schwer. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Undeutliche Krystalle. — $Hg\bar{A}_2.2HgO$. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des Amoniaksalzes mit $Hg(NO_3)_2$. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Spiefsige Krystalle. — $Cu\bar{A}_2$. Kleine grüne Nadeln; in Wasser weniger löslich als die anderen Salze. — $Ag\bar{A}$. Gelber leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2N_2O_2$. Siedep.: 207° (HOFF).

Chlorid $CH_2(CN).COCl$. *Bildung.* Aus Cyanessigsäure und PCl_5 (MULDER, *Bl.* 29, 533).

Bromid $CH_2(CN).COBr$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren Bromessigsäurecyanid, aus gebromtem Bromacetyl und AgCy bei 100° (HÜBNER, *A.* 131, 66). — Schwerer löslich in Aether (oder $CHCl_3$) als die isomere Verbindung. Nadeln, dem regulären System angehörend. Zerfällt mit Wasser in HBr und Cyanessigsäure.

Amid $CH_2.(CN).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und NH_3 (HOFF). — Krystalle; Schmelzp.: 105°.

Aldehyd $CH_2(CN).CHO + CH_2Cl.CHO$. (Siehe S. 260.)

Bromcyanessigsäure $CHBrCN.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromessigsäure mit alkoholischem KCy (PETRIEW, *Ж.* 10, 160). — Flüssig. Geht beim Kochen mit Aetzkali in Tartronsäure $C_3H_4O_5$ über.

3. Cyanpropionsäure $C_4H_5NO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_2H_4(CN).CO_2H. + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bildung. Bei der Oxydation von Wolle durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (WANKLYN, COOPER, *Phil. Mag.* [1879] [5] 7, 356). — *Darstellung.* Man erhitzt 100 g Berliner Wolle mit 300 g KHO und 1 Liter Wasser im Wasserbade, fügt zur erhaltenen Lösung noch 1 Liter Wasser und dann allmählich 400 g $KMnO_4$ hinzu. Man filtrirt, neutralisirt das Filtrat nahezu mit H_2SO_4 und verdunstet zur Abscheidung von K_2SO_4. Aus dem Filtrat vom Kaliumsulfat fällt man durch wenig Alkohol Kaliumoxalat. Nun wird zum Syrup verdunstet, 20 g Schwefelsäure vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann (500 ccm) Alkohol (84%) zugegeben. Die alkoholische Lösung der freien Säure übersättigt man schwach mit Baryt, verdunstet zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt das Baryumsalz durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol (84%) aus. — Amorph, gelb, erweicht bei 100°. Ist bei 140° wasserfrei. Zersetzt sich oberhalb 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Chamäleonlösung nur langsam angegriffen. Zerfällt beim Glühen mit Aetzkali in Oxalsäure und Aethylamin. $C_4H_5NO_2 + 2KHO = K_2.C_2O_4 + C_2H_5.NH_2$. Reagirt stark sauer. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $K.C_4H_4NO_2 + 5H_2O$. Fest, durchsichtig. Hält bei 190° noch $1H_2O$ zurück. — $Mg\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca\bar{A} + 2H_2O$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wässrigen Lösung durch ein gleiches Volumen Alkohol (84%) gefällt. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Farbloses Pulver. Verliert bei 160—170° $1H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Alkohol (40%). — $Ba(C_4H_4NO_2).Ba(OH)_2.3H_2O$ (bei 115°). *Bildung.* Beim Fällen des neutralen Baryumsalzes mit Barythydrat und Alkohol (84%) — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Weifser Niederschlag. — $Ag\bar{A} + \frac{1}{4}H_2O$ (bei 100°). Niederschlag. — $2Ag\bar{A}.Ag(OH) + H_2O$ (bei 100°). Durch Fällen des basischen Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

Perchlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccsäure) $CCl_2(CN).CCl_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Perchlorbernsteinsäureester und Ammoniakgas (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 72). — Vierseitige Säulen; Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Starke Säure. — Das Ammoniaksalz zersetzt sich bei 100° unter Abscheidung von CO_2 und NH_4Cl. Es hinterbleibt das Amid $C_3Cl_4(CN).CO.NH_2$.

Dasselbe krystallisirt in Nadeln. Schmilzt bei 86—87°. Löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali erst beim Kochen Ammoniak.

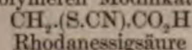
4. Cyanbuttersäure $CH_3.CH_2.CH(CN).CO_2H$.

Der Aethylester der normalen α-Cyanbuttersäure wird aus α-Brombuttersäureester, Alkohol und $HgCy_2.2KCy$ bei 130° erhalten (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 330). — Flüssig; siedet bei 208,4—209,4° (cor.) fast unzersetzt. Spec. Gew. = 1,009 bei 0°. Zerfällt mit Salzsäure bei 100° in NH_4Cl, C_2H_5Cl und Isopyroweinsäure.

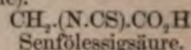
Bromcyanbuttersäure $C_4H_6Br(CN)O_2 = CH_3.CH_2.CBr(CN).CO_2H$ (?). *Bildung.* Der Aethylester der zweifachgebromten Buttersäure wird mit wässrigem Cyankalium gekocht. Man säuert mit Salzsäure an, verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit Aether aus (WERIGO, EGHIS, *Ж.* 7, 143). — Erstarrt über Schwefelsäure krystallinisch. Geht beim Kochen mit Kali in eine Säure $C_5H_6O_5$ über.

5. Rhodanfettsäuren.

Die Ester der gechlorten Fettsäuren setzen sich leicht mit Rhodankalium um (HEINTZ). Da die Rhodangruppe CNS sich entweder vermittelst des Schwefels oder des Stickstoffs an den Kohlenstoff anlagern kann, so sind zwei Reihen isomerer Säuren möglich, ganz abgesehen von polymeren Modifikationen (vergl. Senföle).

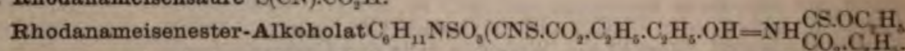


$CH_2.(S.CN).CO_2H$
Rhodanessigsäure



$CH_2.(N.CS).CO_2H$
Senfölessigsäure.

1. Rhodanameisensäure $S(CN).CO_2H$.



Rhodanameisenester-Alkoholat $C_6H_{11}NSO_3(CNS.CO_2.C_2H_5.C_2H_5.OH = NH\genfrac{}{}{0pt}{}{CS.OC_2H_5}{CO_2.C_2H_5}$.

Darstellung. Aequivalente Mengen $NH_4.CNS$ und Chlorameisenester werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols zusammengebracht. Nach beendeter Reaktion wird der Salmiak abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (DELITSCH, *J. p.* [2] 10, 118; vergl. HENRY, *J. p.* [2] 9, 464). — Prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 43—44°. Nicht unzersetzt flüchtig: bei der Destillation tritt Schwefeläthyl auf. Zerfällt mit Kalilauge (oder NH_3) in KCNS, K_2CO_3 und Alkohol. Die alkoholische Lösung des Esters reagirt deutlich sauer. Versetzt man dieselbe mit verdünntem, alkoholischem Kali, so fällt ein Niederschlag $C_6H_{10}KNSO_3$ aus, welcher aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt. Dieses Kalisalz ist in Wasser äufserst löslich, schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus seiner wässrigen Lösung fällen Säuren den unveränderten Ester $C_6H_{11}NSO_3$.

2. Rhodanessigsäure $C_3H_3NSO_2 = CH_2(S.CN).CO_2H$.

Bildung. Aus chloressigsauren Salzen und Rhodankalium entstehen Salze der Rhodanessigsäure (CLAESSON, *B.* 10, 1347). — Die freie Säure erhält man durch Ausschütteln einer mit verdünnter H_2SO_4 versetzten Lösung ihrer Salze in der Kälte mit Aether. Sie ist ein dickflüssiges Oel, das bei gelindem Erwärmen in eine feste, polymere Form übergeht. Letztere ist in siedendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. — Rhodanessigsäure nimmt äufserst leicht Wasser auf und geht in Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3$ über. Beim Versetzen ihrer Alkalisalze mit Silber-, Quecksilber- oder Kupferlösung entstehen thioglykolsaure Salze. $C_3H_2NSO_2.Na + 2AgNO_3 + 2H_2O = C_2H_2O_2SAg_2 + NaNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$. Mit Kupferlösung entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag von schwarzem, thioglykolsaurem Kupferoxydul $(C_2H_2O_2S)_2(Cu_2)_2$ (charakt.). — $Na.C_3H_2NSO_2 + H_2O$. Viereckige Prismen. — $K\bar{A} + H_2O$. Grofse dünne rhombische Tafeln. In Wasser etwas leichter löslich als das Natriumsalz. Löslich in siedendem Alkohol. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba\bar{A}_2$. Krystallisirt bei niederer Temperatur mit $4H_2O$ in schiefwinkligen Tafeln, bei höherer mit $1H_2O$ in langen sechseckigen Prismen. — $Mn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2NSO_2$. *Bildung.* Durch 12stündiges Kochen von Chloressigester mit Rhodankalium und absolutem Alkohol (HEINTZ, *A.* 136, 223). Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Das Zurückbleibende destillirt man im Vacuum, wo bei 180—200° Rhodanessigsäureester übergeht, zurück bleibt der polymere Pseudorhodanessigester. — Flüssig, siedet nicht unzersetzt bei 220°; spec. Gew. = 1,174 (H.); Siedep.: 225° (C.). Beim Destilliren mit Phosphorsäure erhält man Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$ und Thioglykolsäureester $CH_2.(SH).CO_2.C_2H_5$ (Siedep.: 156—158°). Beim Kochen mit verdünnter

Salzsäure entsteht Carbaminthioglykolsäure, mit concentrirter Salzsäure aber Senfölessigsäure. Beim Erhitzen des Esters mit C_2H_5J oder C_2H_5Br auf 120° bildet sich Rhodanäthyl und Jod- oder Bromessigsäure.

Pseudorhodanessigester $(CH_2.(SCN).CO_2C_2H_5)_x$. In kochendem Wasser kaum lösliche Nadeln. Löslich in Alkohol. Schmelzp.: 80,5°. Sublimirt. Wird von kochender Kalilauge oder Salzsäure nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Salz einer in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Säure.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_3H_2NSO_2$. Siedet fast unzersetzt bei 255° (CLAESSON).

Amid $C_3H_2NSO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und conc. NH_3. — In Wasser und Alkohol schwer löslich, lange Nadeln (CLAESSON).

Senfölessigsäure $C_3H_3NSO_2 = CO\left\langle\begin{matrix}S.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle$ (LIEBERMANN, LANGE, *B.* 12, 1594). *Bildung.* Beim Kochen von Thiohydantoïn mit Salzsäure (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 6): $CS{NH \atop NH}C_2H_2O + HCl + H_2O = CS.N.CH_2.CO_2H + NH_4Cl$. — Beim Kochen von Rhodanessigsäureester (besonders des Isoamylesters, CLAESSON) mit rauchender Salzsäure (HEINTZ). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125—126° (CL.), 128° (H.). In heißem Wasser äußerst leicht löslich, schwer in kaltem. Sublimirt. Sehr schwache Säure: ihre Salze werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt. Durch Salze schwerer Metalle wird die Säure lange nicht so leicht, wie die isomere Rhodanessigsäure, in Thioglykolsäure, CO_2 und NH_3 zersetzt. — $Ba(C_3H_2NSO_2)_2 + H_2O$. Viereckige Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. — Das Silber- und Quecksilbersalz sind unlöslich.

Rhodaninsäure $C_3H_3NS_2O = CS\left\langle\begin{matrix}S.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle$ (LIEBERMANN, LANGE, *B.* 12, 1594). *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung (1 : 2) von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. Rhodanammonium (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 1). $(NH_4.CNS)_2 + C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_3H_3NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl$. Gelbe, sechsseitige Prismen und Tafeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer. Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 168—170°. Fällt die Lösungen der schweren Metalle, verbindet sich aber nicht mit Ammoniak. Wird durch fixe Alkalien beim Erhitzen leicht zersetzt. Schwache Oxydationsmittel erzeugen Farbstoffe (Rhodaninroth u. a.). — $Cu(C_3H_2NS_2O)_2 + H_2O$. Gelbgrüner amorpher Niederschlag. Aus seiner Lösung in heißer verdünnter Salzsäure krystallisiren goldgelbe Nadeln von $(C_3H_3NS_2O)_2.CuCl$.

Rhodaninroth $C_9H_5N_3S_5O_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer siedend heißen Rhodaninsäurelösung mit Eisenchlorid fällt ein braunrother Niederschlag aus, den man über Schwefelsäure trocknet. Alkohol (von 90%) entzieht demselben das Rhodaninroth; zurück bleibt ein brauner, schwefelärmerer Farbstoff. Das Rhodaninroth ist ein braunrothes Pulver, in heißem Wasser sehr wenig löslich, leichter in Alkalien, mit rother Farbe.

6. Nitrofettsäuren.

Eine direkte Nitrirung der Fettsäuren soll nur bei den höheren Homologen (Isovaleriansäure, Stearinsäure) möglich sein. Nach neueren Versuchen von LEWKOWITSCH (*J. pr.* [2] 20, 161) entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Capron- und Stearinsäure keine Nitroderivate. Nitrosäuren erhält man nur aus gewissen halogensubstituirten Fettsäuren mit Silbernitrit und bei einigen (complicirten) Oxydationen mit Salpetersäure (siehe Dinitrocapronsäure). Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone gebildeten Nitrokörper sind nicht Nitrosäuren, sondern Dinitrocarbüre $C_nH_{2n-1}(NO_2)_2$ (CHANCEL, *Bl.* 31, 503). — Von Nitrosoderivaten ist zur Zeit nur die Nitrosopropionsäure bekannt.

1. Nitroessigsäure $CH_2(NO_2).CO_2H$.

Existirt nicht im freien Zustande. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Chloressigsäure entstehen nur die Zersetzungsprodukte der Nitroessigsäure: $CH_2Cl.CO_2K + KNO_2 = CH_2(NO_2).CO_2H + KCl$ und $CH_2(NO_2).CO_2H = CH_3(NO_2)$ (Nitromethan) $+ CO_2$.

Nitroessigsäureäthylester $CH_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromessigester und Silbernitrit (FORCRAND, *Bl.* 31, 536). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 151—152°. Spec. Gew. = 1,133 bei 0°. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Amidoessigsäure über.

Knallsäure $C(NO_2)H_2.CN$. Die freie Säure existirt nicht, sondern nur ihre Salze. Die Knallsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure: sie bildet neutrale, saure und Doppelsalze. Neutrale Salze der Alkalien z. B. $C_2(NO_2)K_2N$ existiren jedoch nicht: bei

der Darstellung derselben tritt sofort totale Umlagerung ein. **Der Ausgangspunkt** der knallsauren Salze ist das Knallquecksilber $C_2(NO_2)HgN$, **das zum Füllen** der Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. w. eine ausgedehnte Anwendung findet.

Darstellung des Knallquecksilbers. 3 Thle. Quecksilber werden in 36 Thln. Salpetersäure (1,345) in einem grofsen Kolben kalt gelöst. Die Lösung des Quecksilbers wird in 17 Thln. Weingeist (90—92°) und diese Mischung wieder zurück in den grofsen Kolben gegossen. Die nach einiger Zeit eintretende stürmische Reaktion mäfsigt man durch Zugiefsen von 17 Thln. Weingeist. Das ausgeschiedene Knallquecksilber wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 284). Zur Reinigung kann man auch das Knallquecksilber in KCy lösen und die Lösung durch eine verdünnte Säure fällen (STEINER, *B.* 9, 787).

Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Oktaëdern, aus Wasser in Nadeln von der Formel $C_2N_2HgO_2 + {}^1/_2H_2O$ (SCHISCHKOW, *A.* 97, 54). Sehr wenig in kaltem Wasser löslich, leichter in heifsem. Explodirt durch Erhitzen, Reiben oder Schlagen und beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure. Kalilauge scheidet beim Kochen Quecksilberoxyd ab. Beim Kochen mit Wasser und Zink oder Kupfer wird Quecksilber gefällt und Knallzink oder Knallkupfer gebildet. Chlor zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber geleitet, erzeugt CNCl, $HgCl_2$ und Chlorpikrin (KEKULÉ, *A.* 101, 206); mit Brom erhält man Dibromnitroacetonitril (KEKULÉ, *A.* 105, 281). Beim Kochen mit KCl, NH_4Cl oder NaCl entsteht fulminursaures Salz. Zerfällt durch Schwefelwasserstoff (und Wasser) nach der Gleichung: $C_2N_2HgO_2 + 2H_2S = NH_4.CNS + HgS + CO_2$ (KEKULÉ). Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff zu unter Aether befindlichem Knallquecksilber, so entstehen HgS, das Amid der Nitrothioessigsäure $CH_2(NO_2).CSNH_2$ und daneben Oxalsäure und $NH_4.CNS$ (STEINER). Knallkupfer in Gegenwart von NH_3 mit H_2S behandelt, liefert Harnstoff und Rhodanammonium (GLADSTONE, *A.* 66, 1). Ammoniak löst bei 30—35° 4 Thle. Knallquecksilber; bei 60—70° tritt Zerlegung in HgO, Harnstoff, Guanidin und Fulmitriguanurat ein. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 70° in Röhren entsteht daneben Fulmitetraguanurat. Alkoholisches Ammoniak bildet bei 80° im Rohr fulminursaures Salz und Ammoniumcarbonat (STEINER, *B.* 8, 520, 1177; 9, 781).

Verbindungen des Knallquecksilbers (STEINER, *B.* 9, 786). $C_2HgN_2O_2 +$ KCN. Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Verdünnte Mineralsäuren fällen freies Knallquecksilber. — $C_2HgN_2O_2.KCNS$, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. Wird beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zum Theil in seine Componenten zerlegt. — $2C_2HgN_2O_2.KJ$. Blättchen; in Wasser unlöslich (SCHISCHKOW).

Anwendungen des Knallquecksilbers. Die Sprengkraft des Knallquecksilbers ist viel bedeutender als jene des Pulvers, obgleich Letzteres bei der Explosion ein doppelt so grofses Volumen an Gasen entwickelt. Knallquecksilber schleudert Geschosse 15 bis 30 mal höher, als ein gleiches Gewicht Pulver. 1 Pfund Knallquecksilber genügt zum Füllen von 40 000 bis 57 000 Zündhütchen. Dasselbe wird zu diesem Zweck in feuchtem Zustande mit Pulver oder Salpeter (oder Salpeter und Schwefel) vermischt, gekörnt, gesiebt und durch Maschinen in die Zündhütchen eingefüllt. Durch ein darauf gepresstes Kupferblättchen wird der Zündsatz im Hütchen festgehalten; oder man bedeckt die Zündmasse mit einer Lösung von Mastix in Terpentinöl.

Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$. *Darstellung.* 1 Thl. Silber wird in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) gelöst und die Lösung in 20 Thln. Weingeist (85—90%) gegossen. — Kleine Nadeln, löslich in 36 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 4, 11); wenig in kaltem, leicht in Ammoniak. Noch explosiver als das Quecksilbersalz. Durch Chloralkalien wird nur die Hälfte des Silbers als AgCl gefällt, Salzsäure fällt jedoch alles Silber unter totaler Zerlegung des Knallsäuremoleküls (GAY-LUSSAC, LIEBIG, *A. ch.* [2] 25, 285). — $C_2AgKN_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Knallsilber mit (1 Mol.) KCl. — Weifse längliche Blätter, löslich in 8 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — $C_2AgNaN_2O_2$. Kleine Blättchen. — $C_2AgHN_2O_2$ fällt aus der wässrigen Lösung des Silberkaliumdoppelsalzes auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure pulverig nieder (LIEBIG).

Knallzink $C_2ZnN_2O_2$. *Darstellung.* 1 Thl. Knallquecksilber, 2 Thle. Zink und Wasser bleiben in der Kälte stehen. — Rhombische Tafeln; (E. DAVY, *Berz. Jahresb.* 12, 120). $C_2ZnN_2O_2.C_2BaN_2O_2$. *Bildung.* Aus Knallzink und Barytwasser. — Schwefelsäure fällt den Baryt aus, und in Lösung bleibt saures Knallzink $(C_2HN_2O_2)Zn$, das sich direkt mit Metalloxyden zu Doppelsalzen vereinigt (DAVY; FEHLING, *A.* 27, 130).

Fulminursäure $C_3H_3N_3O_3$ (LIEBIG, *A.* 95, 282; SCHISCHKOW, *A.* 97, 53; 101, 213). *Bildung.* Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlor (oder Jod-)alkalien; beim Erhitzen von Knallquecksilber mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 80° (STEINER, *B.* 9, 781). Bei der Einwirkung von KCl oder KJ auf Knallsilber entsteht kein fulminursaures Salz (SCHISCHKOW).

Die freie Fulminursäure erhält man aus dem Blei- oder Silbersalze mit H_2S, als eine undeutlich krystallinische in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen Prismen. Sie verpufft bei 145°, zerlegt kohlensaure Salze und zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in NH_3, CO_2 u. a. Körper. Chlorkalk bildet Chlorpikrin; mit Brom erhält man Dibromnitroacetonitril (KEKULÉ). Beim Glühen mit Natronkalk entweichen nur $^2/_3$ des Stickstoffs als NH_3. Schwefelsäure erzeugt Acetonitril, Salpeterschwefelsäure: Trinitroacetonitril. Einbasische Säure.

Ammoniaksalz $NH_4C_3H_2N_3O_3$. *Darstellung:* 60—75 g feuchtes Knallquecksilber werden mit 700—800 ccm H_2O und 60 ccm einer kalt gesättigten Salmiaklösung gekocht. Man fällt dann mit Ammoniak aus, filtrirt und dampft ein (LIEBIG). — Monokline Prismen, in kaltem Wasser etwas löslicher als das Kaliumsalz, unlöslich in Alkohol. — $KC_3H_2N_3O_3$. *Darstellung.* In eine concentrirte kochende Lösung von 1 Thl. KCl werden allmählich 2 Thle. feuchtes Knallquecksilber eingetragen. Man filtrirt kochend heifs und zerlegt den beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag durch H_2S (SCHISCHKOW). — Monokline Säulen, löslich in 10 Thln. kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol. Verpufft erst über 225°. — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen (L.) — Cuprammoniumsalz (charakteristisch) $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2.4NH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Fulminursäure mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Dunkelblaue Prismen, sehr schwer löslich in Ammoniak, fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Lange sehr dünne, seidenglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem (L.).

Aethylester. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz, Alkohol und HCl (SCHISCHKOW). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Nitroacetonitril $CH_2(NO_2).CN$ (Isomer mit Knallsäure). (STEINER, *B.* 9, 782). Beim Erwärmen von fulminursaurem Ammoniak mit 5—6 Thln. Schwefelsäure entweicht leicht flüchtiges Nitroacetonitril, das krystallisirt, etwas über 40° schmilzt, in Wasser ölige Tropfen bildet und sich leicht in Alkohol löst. — Bleibt das Gemenge von fulminursaurem Ammoniak und H_2SO_4 längere Zeit stehen, so wird durch Wasser ein (polymeres) Nitroacetonitril gefällt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in kochendem Wasser. Es wird von concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure unverändert gelöst. Reagirt sauer, schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Zerfällt beim Kochen mit Baryt unter Entwickelung von NH_3 und CO_2. Einbasische Säure. Aus der wässrigen Lösung fällt Quecksilbernitrat flockiges $Hg(C_2HN_2O_2)_2$ (bei 100°).

Dinitroacetonitril $CH(NO_2)_2.CN$ (SCHISCHKOW, *A.* 101, 215; 119, 249; SCHISCHKOW, RÖSING, *A.* 104, 250). *Bildung.* Bei der Reduktion einer ätherischen Lösung von Trinitroacetonitril mit trocknem H_2S entsteht das Ammoniaksalz des Dinitro-Acetonitrils: $C(NO_2)_3CN + 4H_2S = CH(NO_2)_2CN.NH_3 + 2H_2O + S_4$. Durch Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man das freie Dinitroacetonitril als einen Syrup, aus welchem sich nach und nach wasserhaltige Tafeln ausscheiden. Durch rauchende Salpetersäure geht es in Trinitroacetonitril über. — Verbindet sich direkt mit Basen. — $CH(NO_2)_2.CN.NH_3$. Nadeln. Löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Es löst bei Kochhitze Silberoxyd und liefert Krystalle $CAg(NO_2)_2CN.NH_3$, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. — $CK(NO_2)_2.CN$ und $CAg(NO_2)_2.CN$ krystallisiren.

Trinitroacetonitril $C(NO_2)_3.CN$ (SCHISCHKOW, *A. ch.* [3] 49, 310). *Darstellung:* Fulminursaures Natron wird in eine kalte Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure eingetragen. $C_3H_3N_3O_3 + 2HNO_3 = C_2(NO_2)_3N + CO_2 + NH_3 + H_2O$. — Campherartige Masse, sehr flüchtig. Schmelzp.: 41,5°, explodirt bei raschem Erhitzen auf 220°. Wird durch Wasser, Alkohol und Alkalien zersetzt. Löst sich unverändert in Aether. Beim Kochen mit Wasser entsteht Nitroformammoniak und $CO_2.C(NO_2)_3.CN + 2H_2O = CO_2 + CH(NO_2)_3.NH_3$. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von Trinitroacetonitril fällt Silbernitrat $C_2H_{14}N_{10}Ag_2O_{13} = C(NO_2)_3.CN.Ag_2O.2NH_3 + 2NH_4NO_3$, das aus heifsem Wasser in gelben Nadeln krystallisirt.

Dibromnitroacetonitril $C_2Br_2N_2O_2 = CBr_2(NO_2).CN$ (KEKULÉ, *A.* 105, 281). *Darstellung:* Brom wird zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber gegossen und dann destillirt. — Krystallisirt aus Alkohol oder Aether, worin es leicht löslich ist. Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 50°; siedet nicht unzersetzt, kann aber mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden.

Dijodnitroacetonitril $C_2J_2N_2O_2 = CJ_2(NO_2).CN$ (SELL, BIEDERMANN, *B.* 5, 89). *Darstellung.* Knallquecksilber wird mit Aether übergossen und Jod hinzugefügt. — Krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen. Schmilzt bei 86° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Blausäure und Methylamin.

Fulmitriguanurat $C_6H_{11}N_9O_3$ (STEINER, *B.* 8, 522; 9, 784). ***Bildung.*** Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Ammoniak auf 70° im zugeschmolzenen Rohr, neben Guanidin, Harnstoff und Fulmitetraguanurat. — Lange Nadeln, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure bei 150° vollständig in CO_2 und NH_3. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 120° CO_2 und Guanidin. Concentrirte Schwefelsäure liefert Nitroacetonitril. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Metalloxyden — $C_6H_9Ag_2N_9O_3$.

Fulmitetraguanurat (STEINER) $C_7H_{13}N_{11}O_3 = C_6H_{11}N_9O_3 + CN.NH_2$. *Bildung.* Aus Knallquecksilber und wässrigem Ammoniak bei 60—70°. Wird die ammoniakalische Lösung (vom Hg und HgO) abfiltrirt und verdunstet, so scheidet sich zunächst ein Quecksilbersalz ab, aus dem durch H_2S amorphes Fulmitetraguanurat gewonnen wird. Das Filtrat vom Quecksilbersalz wird weiter verdunstet und dann mit HCl schwach angesäuert, wobei in kleinen Nadeln krystallisirtes Fulmitetraguanurat erhalten wird. Dasselbe verhält sich gegen alkoholisches Ammoniak und Schwefelsäure wie Fulmitriguanurat.

2. Nitropropionsäure $C_3H_5NO_4 = C_2H_4(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von Butyron mit Salpetersäure (CHANCEL, *A.* 52, 295; 64, 331). Ist nach CHANCEL (*Bl.* 31, 503) Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$. — *Darstellung:* 10—20 g Butyron werden in einer geräumigen Retorte mit ebenso viel concentrirter käuflicher Salpetersäure erwärmt (KURTZ; *A.* 161, 208). — Schweres gelbes Oel, in Wasser unlöslich; löslich in Alkohol.

$K.C_3H_4NO_4 + H_2O$. Seidenglänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Detonirt durch den Schlag, verpufft beim Erhitzen (KURTZ). — Das Ammoniaksalz krystallisirt. Das Silbersalz explodirt bei 100°; beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel.

β-**Nitropropionsäure** $CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schütteln einer abgekühlten, wässrigen Lösung von *β*-Jodpropionsäure mit Silbernitrit (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 169). — Kleine Schuppen (aus Chloroform). Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; leicht in warmem Chloroform, sehr wenig in kaltem, fast unlöslich in Ligroïn. Geht durch Reduktion mit Zinnchlorür in *β*-Amidopropionsäure über. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, aber wenig beständig und gehen leicht in amorphe, unlösliche Modifikationen über.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4NO_4$. *Bildung.* Aus *β*-Jodpropionsäureester und Silbernitrit (LEWKOWITSCH). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161—165°.

Tribromdinitropropionsäure $C_3HBr_3N_2O_6 = CBr_3.C(NO_2)_2.CO_2H$ (BENEDIKT, *A.* 184, 255). *Bildung.* Bei der Oxydation von Tribromphloroglucin mit Salpetersäure. — *Darstellung.* 5 g Tribromphloroglucin werden mit 30 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) übergossen. Nach 12 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und mit Salpetersäure gewaschen. — Schuppig-blättrige Krystalle. In kaltem Wasser und in Säuren unlöslich; in Alkohol und Aether zerfließlich. Zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte, sehr schnell beim Kochen in Oxalsäure, Brompikrin und N_2O (?). Natriumamalgam bildet Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind höchst unbeständig.

α-**Nitrosopropionsäure** $C_3H_5NO_3 = CH_3.CH(NO).CO_2H$. ***Bildung.*** Bei dreitägigem Stehen von *α*-Nitrosopropionsäureester mit überschüssigem Kali in der Kälte (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 694). Die Lösung wird mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit $AgNO_3$ gefällt (GUTKNECHT, *B.* 13, 1117). — Kleine Krystallkörner. Nicht schmelzbar und nicht flüchtig. Zersetzt sich bei 177° unter heftiger Gasentwickelung. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaktion. Löst sich in Alkalien farblos und zersetzt kohlensaure Salze. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Aethylnitrolsäure $CH_3.CH(NO)(NO_2)$ oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man Alanin $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. — $K.C_3H_4NO_3 + H_2O$. Blätter (G.) Hinterlässt bei 110° fast reine Pottasche. — $Ba\bar{A}_2$. Prismatische Körner, in Wasser nicht leicht löslich (G.) — $Cu\bar{A}_2$ (bei 110°). Blaugrüne Krusten (G.) — $Ag\bar{A}$. Weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylacetessigester mit alkoholischem Kali und salpetriger Säure. $C_2H_3O.C(NO)CH_3.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_2H_3O.OH + CH_3.CH(NO).CO_2.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man löst 2 Thle. Kali in 3 Thln. Wasser, giebt ziemlich viel Alkohol und dann 5 Thle. Methylacetessigester hinzu. Nun wird stark mit Wasser verdünnt, $5^1/_2$ Thle. Kaliumnitrit (55 procentiges) in wässriger Lösung hinzugefügt, mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Kali alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Aether wird der unangegriffen gebliebene Methylacetessigester entfernt. Bleibt die Flüssigkeit jetzt 2—3 Tage stehen, so enthält sie nitrosopropionsaures Kalium, wird aber sofort mit Schwefelsäure angesäuert, so zieht Aether den Nitrosopropionsäureester aus. — Lange Prismen oder Nadeln

Schmelzp.: 94°; siedet unter geringer Zersetzung bei 233° (cor.). Giebt mit Phenol und concentrirter H_2SO_4 keine Farbenreaktion. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht α-Nitrosopropionsäure.

3. Nitrovaleriansäure $C_5H_9NO_4 = C_4H_8(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von Capron mit concentrirter Salpetersäure (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 262; SCHMIDT, *B.* 5, 602); bei anhaltendem Kochen von Isovaleriansäure mit concentrirter Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 79, 374). — Rhombische Tafeln, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Sublimirbar. — Das Silbersalz $C_5H_8AgNO_3$ ist ein leichter Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Prismen krystallisirt. — Das Bleisalz krystallisirt in dünnen Prismen, das Calciumsalz in Nadeln.

4. Nitrocapronsäuren.

Nitrocapronsäure $C_6H_{11}NO_4 = (CH_3)_2.C(CO_2H).CH(NO_2).CH_3$ (?) (KULLHEM, *A.* 167, 45). *Bildung.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Dinitrocapronsäure mit Natriumamalgam. $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2 + 8H = C_6H_{11}NO_4 + NH_3 + 2H_2O$. — Vierseitige Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 111,5° (KACHLER, *A.* 191, 159). Schmelzp.: 115—116°. Verflüchtigt sich schon unter 100°. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Methylisopropylketon, CO_2 und Hydroxylamin. $C_6H_{11}NO_4 + H_2 = C_5H_{10}O + CO_2 + NH_3O$. Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit KNO_2 und dann mit verdünnter H_2SO_4, so färbt sich die Flüssigkeit blau. Schüttelt man jetzt mit Aether, so färbt sich dieser tiefblau. (Empfindliche Reaktion; Unterschied von Dinitrocapronsäure.) — $NaC_6H_{10}NO_4 + 3H_2O$. Lange Prismen. — $Ba(C_6H_{10}NO_4)_2 + 3H_2O$. Tafeln. $Ba.C_6H_9NO_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure mit überschüssigem, gesättigten Barytwasser. — Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Verpufft über 120° oder beim Benetzen mit Vitriolöl. Es wird beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 90° nur langsam zersetzt (KACHLER). — $AgC_6H_{10}NO_4$. Lange Nadeln.

Dinitrocapronsäure $C_6H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_2.C(CO_2H).C(NO_2)_2.CH_3$ (?) (KULLHEM, *A.* 163, 231; KACHLER, *A.* 191, 144 u. 155). *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Campher mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure wird 6—10 Tage lang mit concentrirter Salpetersäure gekocht und die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt. — Feine Blätter (aus Wasser), monokline Krystalle (aus Weingeist); wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht löslich in Alkohol. Verflüchtigt sich bei 140°, schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Das Ammoniaksalz giebt mit Kupferacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen, bläulichen Niederschlag (Trennung von Camphersäure). — Natriumamalgam reducirt zu Mononitrocapronsäure (und Ammoniak). Zinn und Salzsäure reduciren zu Methylisopropylketon, NH_3, CO_2 und Hydroxylamin. $C_6H_{10}N_2O_6 + 10H = C_5H_{10}O + NH_3 + CO_2 + NH_3O + 2H_2O$. Beim Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) im Rohr auf 90° entstehen Mononitroheptylsäure, Methylisopropylketon, CO_2 und salpetrige Säure. Ebenso wirkt Barythydrat. — Brom ist selbst bei 150° ohne Wirkung.

$NH_4.C_6H_9N_2O_6$. Monokline Krystalle. — $Na\bar{A} + 4H_2O$. Schiefe rhombische Tafeln. — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen (KULLHEM); krystallisirt im Exsiccator mit $3H_2O$ (KACHLER). — $Ag\bar{A}$. Vier- und achtseitige quadratische Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser.

5. Nitrocaprylsäure $C_8H_{15}NO_4 = C_7H_{14}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Durch Kochen (zwei Monate lang) der nicht flüchtigen Säuren des Cocosöles mit 3 Thln. concentrirter Salpetersäure (WIRZ, *A.* 104, 289). — Röthlichgelbes Oel; spec. Gew. = 1,093 bei 18°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und concentrirter Salpetersäure.

$AgC_8H_{14}NO_4$. Gelblich-graue Masse.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{14}NO_4$. Gelbes Oel; spec. Gew. = 1,031 bei 18°.

6. Nitrocaprinsäure $C_{10}H_{19}NO_4 = C_9H_{18}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Neben Nitrocaprylsäure bei der Oxydation der Fettsäuren des Cocosöles mit Salpetersäure (WIRZ).

7. Nitrostearinsäure $C_{16}H_{31}NO_4 = C_{15}H_{30}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Beim Nitriren von Stearinsäure (CHAMPION, PELLET, *Bl.* 24, 449). — *Darstellung.* Feingepulverte Stearinsäure wird in einen grofsen Ueberschuss von kaltgehaltener Salpeter-Schwefelsäure (1 Thl. rauchende HNO_3, 2 Thle. H_2SO_4 von 66° B.) eingetragen. Nach 12 Stunden wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Nach

LEWKOWITSCH (*J. pr.* [2] 20, 161) entsteht bei dieser Reaktion keine Nitrostearinsäure, sondern Oxalsäure und Korksäure (?).

8. Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$.
Bildung. Durch Zusammenmischen von Arachinsäure mit Salpeter und Schwefelsäure (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird von Zinnchlorür zu Amidoarachinsäure reducirt.

7. Amidosäuren $C_nH_{2n}(NH_2).CO_2H$.

Die Vertretung des Wasserstoffs in den Säuren durch Amid gelingt durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak. $CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2H + HCl$. Am besten wendet man die Ester der Säuren an, weil bei den freien Säuren noch andere Umsetzungen erfolgen: $2CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = NH(CH_2.CO_2H)_2 + HCl$ u. s. w.

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Amidosäuren beruht auf der Einwirkung von Salzsäure, bei Siedehitze, auf ein Gemenge von Aldehydammoniak und Blausäure. $CH_3CHO.NH_3 + CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH(OH)NH_2.CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH.(NH_2)CN + HCl + 2H_2O = CH_3.CH(NH_2).CO_2H + NH_4Cl$. — Die Amidosäuren reagiren neutral, verbinden sich aber direkt mit Basen, Säuren und Salzen. Beim Behandeln mit salpetriger Säure gehen sie in Oxysäuren über. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + NH_4NO_2$. Beim Glühen mit Baryt zerfallen sie in CO_2 und Alkoholbasen. $CH_2(NH_2).CO_2H = CO_2 + CH_3.NH_2$. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome wird Wasser entzogen und ein Anhydrimid gebildet. $CH_3.CH(NH_2).CO_2H = H_2O + CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$.

Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersten Kategorie erhält man bei der Einwirkung von Alkoholbasen auf substituirte Fettsäuren. $CH_2Cl.CO_2H + CH_3.NH_2 = CH_2(N.CH_3.H).CO_2H + HCl$. Die Einführung eines Säureradikals gelingt durch Behandeln der Amidosäuren mit Säurechloriden oder durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak (s. oben).

Reaktionen der Amidosäuren (HOFMEISTER, *A.* 189, 6). Mit wenig Eisenchlorid entsteht eine blutrothe Färbung; mit $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ eine blaue Färbung; $Hg_2(NO_3)_2$ wird in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen reducirt. Mit $Hg(NO_3)_2$ entsteht, erst nach dem Zusatz von Soda, ein Niederschlag. — Bei Gegenwart von Aetznatron lösen Amidosäuren $^1/_2$ Mol. CuO. Es entstehen leicht lösliche Doppelsalze, in denen der Wasserstoff der NH_2-Gruppe durch Cu vertreten ist.

1. Amidoameisensäure $NH_2.CO_2H$ ist identisch mit Carbaminsäure (s. d.)

2. Amidoessigsäure (Glycin, Glycocoll, Leimsüss). $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2H$.
Vorkommen. Im Muskelgewebe der Muschel Pecten irradians (CHITTENDEN, *A.* 178, 273). — *Bildung.* Beim Kochen von Leim mit Baryt oder verdünnter Schwefelsäure (BRACONNOT, *A. ch.* [2] 13, 114); beim Kochen von Hippursäure (DESSAIGNES, *A.* 58, 322) oder Glykocholsäure (STRECKER, *A.* 65, 130) mit Salzsäure. Beim Einleiten von Cyan in kochende Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (EMMERLING, *B.* 6, 1351). $CN.CN + 5HJ + 2H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4J + 4J$. — Bei der Reduktion von Cyanameisensäureester mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung (WALLACH, *A.* 184, 13). $CN.CO_2.C_2H_5 + H_4 + H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + C_2H_5.OH$. Bei der Einwirkung von HJ auf Harnsäure und Hydantoïnsäure. — Aus Bromessigsäure und Ammoniak (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 112). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Hippursäure mit 4 Thln. rauchender Salzsäure, filtrirt nach dem Erkalten die Benzoësäure ab, kocht Letztere noch einmal mit Salzsäure, verdunstet die salzsauren Lösungen und erhitzt den Rückstand, so lange noch HCl und Benzoësäure entweichen. Man löst in Wasser, entfernt die Salzsäure durch Ag_2O und das gelöste Silber durch H_2S (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 100). — Monokline Krystalle, löslich in 4,3 Thln. kaltem Wasser (HORSFORD), löslich in 930 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,828) (MULDER). Unlöslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 170—178° unter Zersetzung. Schmeckt süss. Giebt mit $FeCl_3$ eine tiefrothe Färbung (ENGEL, *Fr.* 15, 344).

Salze: HORSFORD, *A.* 60, 1; DESSAIGNES, *A.* 82, 235. — $Zn(C_2H_4NO_2)_2 + H_2O$. Blätter (D.). — $Cd\bar{A}_2 + H_2O$ (D.). — $Hg\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle (D.). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen (H.). — $Cu\bar{A}_2 + H_2O$. Blaue Nadeln. Man kocht Glycin mit $Cu(HO)_2$ und fällt die Lösung mit Weingeist (H.) Löst sich in Alkalien. — $Ag.\bar{A}$. Glycinlösung wird kochend mit Ag_2O gesättigt und das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet. — Durch Fällen der Lösung mit Weingeist erhält man $3AgC_2H_4NO_2.C_2H_5NO_2$ (KRAUT, HARTMANN). — $Pd\bar{A}_2$. Hellgelbliche, lange Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 475). — $HCl.C_2H_5NO_2$. Zerfließliche

rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 676). Wenig löslich in absolutem Alkohol (H.). — Aus der alkoholischen Lösung fällt beim Einleiten von NH_3 das Salz $HCl.(C_2H_5NO_2)_2$ nieder (KRAUT, HARTMANN). Dasselbe bildet rhombische Säulen (H.). — $KCl.C_2H_5NO_2$. (H.). — $BaCl_2.2C_2H_5NO_2$. Rhombische Prismen (H.) — $(C_2H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (CAHOURS, *A.* 103, 89). — $HNO_3.C_2H_5NO_2$. Monokline Tafeln oder Nadeln (H.). — $HNO_3.(C_2H_5NO_2)_2$ (D.). — $KNO_3.C_2H_5NO_2$. Nadeln (BOUSSINGAULT, *A.* 39, 310). — $Cu(NO_3)_2.Cu(C_2H_4NO_2)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (BOUSSINGAULT). — $AgNO_3.C_2H_5NO_2$. Nadeln (H.; BOUSSINGAULT). — $H_2SO_4.(C_2H_5NO_2)_2$. Dünne Prismen oder Tafeln; löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (H.) — $KHSO_3.(C_2H_5NO_2)_2$. Prismen H).) — Acetat $C_2H_4O_2.C_2H_5NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (H.) — Oxalat $C_2H_2O_4(C_2H_5NO_2)_2$. Krystalle (H.).

Aethylester $C_2H_5.CH_2NH_2.CO_2$. *Bildung.* Aus Glycin, C_2H_5J und absolutem Alkohol bei 115—120° (SCHILLING, *A.* 127, 97); aus Glycin, Jodmethyl und absolutem Alkohol auf 115—120°, insofern zunächst eine Umsetzung ($CH_3J + C_2H_5.OH = C_2H_5J + CH_3.OH$) erfolgt (KRAUT, *A.* 177, 267). Aus Glycinsilber und C_2H_5J entsteht kein Aethylglycinester; die Reaktion verläuft vielmehr nach der Gleichung: $3AgC_2H_4NO_2 + 4C_2H_5J = CH_2[N.(C_2H_5)_3J].CO_2.C_2H_5 + 3AgJ + 2CH_2(NH_2).CO_2H$ (KRAUT, *A.* 182, 172). Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass der Glycinester nur bei Gegenwart von Säuren beständig ist; aus den Verbindungen mit Mineralsäuren abgeschieden, aber sofort in Glycin und Alkohol zerfällt. — $HJ.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Rhombische Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Reagirt sauer. Zerfällt mit Ag_2O in AgJ, Glycin und Alkohol. — $HCl.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem HJ-Salz und AgCl. Nadeln; Schmelzp. 137°.

Amid $C_2H_6N_2O = NH_2.CH_2.CO.NH_2$. Bildet sich in kleiner Menge beim Erhitzen von Glycin mit alkoholischem Ammoniak auf 155—165° (HEINTZ, *A.* 150, 67); aus Chloressigester und alkoholischem Ammoniak, neben den Amiden der Di- und Triglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 148, 190). — *Darstellung.* 1 Vol. Chloressigester bleibt mit 8 Vol. gesättigtem alkoholischen Ammoniak einige Tage in der Kälte stehen und wird dann 24 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit salzsäurehaltigem, alkoholischen $PtCl_4$ und Aether gefällt. Durch wenig lauwarmes Wasser wird die Glycinamidverbindung ausgezogen (H., *A.* 148, 190). — Glycinamid wird aus dem salzsauren Salz mit Ag_2O erhalten. Es ist fest, in Wasser äuſserst leicht löslich, reagirt stark alkalisch und verbindet sich direkt mit Säuren, sogar mit Kohlensäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, langsam auch schon in der Kälte, in NH_3 und Glycin. — $C_2H_6N_2O.HCl$. *Darstellung.* Aus dem Platindoppelsalz und Salmiak. — Monokline Nadeln, In Wasser sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. — $(C_2H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Klinorhomboëdrische Prismen, in Wasser leicht löslich, unlöslich in starkem Alkohol.

Methylglycin (Sarkosin) $C_3H_7NO_2 = N(CH_3)H.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Kreatin (LIEBIG, *A.* 62, 310) oder Caffeïn (ROSENGARTEN, STRECKER, *A.* 157, 1) mit Baryt. Aus Chloressigester und concentrirtem wässrigen Methylamin bei 120—130° (VOLHARD, *A.* 123, 261). — Rhombische Säulen, äuſserst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, von schwach süſslichem Geschmack. Schmilzt über 100°. Geht, innerlich eingenommen, gröſstentheils unverändert in den Harn über (BAUMANN, MERING, *B.* 8, 587; E. SALKOWSKI, *H.* 4, 107). — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 2H_2O$. Blaue rhombische Krystalle (R., St.). — $HCl.C_3H_7NO_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $(C_3H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Oktaëder (L.). — $C_3H_7NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (R., St.). — $H_2SO_4.(C_3H_7NO_2)_2 + H_2O$. Vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich, löslich in 10—12 Thln. kochendem Weingeist (L.). — $ZnCl_2.(C_3H_7NO_2)_2$. Löslich in 2660 Thln. kaltem absoluten Alkohol, sehr leicht in Wasser (BULIGINSKY, *J.* 1867, 495).

Nitrososarkosin $C_3H_6N_2O_3 = N(CH_3)(NO).CH_2.CO_2H$ (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 616). *Bildung.* Salpetrige Säure wird durch eine heiſse wässrige Sarkosinlösung geleitet und dann mit Aether ausgeschüttelt. — Dicke Flüssigkeit. — $Cu(C_3H_5N_2O_3)_2 + H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Trimethylglycin (Betaïn, Oxyneurin) $C_5H_{11}NO_2 + H_2O = (OH).N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Safte der Runkelrübe (Beta vulgaris) und daher auch in der Rübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* 3, 155). Der Saft aus unreifen Rüben hält $\frac{1}{4}$%, aus reifen nur $\frac{1}{10}$% Betaïn. Dasselbe ist nicht frei oder als Salz in der Rübe enthalten, sondern entsteht erst aus einer complexeren Substanz durch Behandeln mit Salzsäure oder Kochen mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 3, 161). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Bilineurin $(OH).N(CH_3)_3.CH_2CH_2(OH)$ oder aus Trimethylamin und Chloressigsäure (LIEBREICH, *B.* 2, 12). Aus Glycin, 3 Mol. Jodmethyl, Aetzkali und Holzgeist (GRIESS, *B.* 8, 1406). Aus Glycinsilber und Jodmethyl wird Betaïnmethylester erhalten $3NH_2.CH_2.CO_2Ag + 4CH_3J = JN(CH_3)_3.CH_2.CO_2CH_3 + 2NH_2.CH_2CO_2H + 3AgJ$ (KRAUT, *A.* 182, 180). — *Dar-*

stellung. Frisch gepresster Rübensaft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H_2SO_4 entbleit und dann mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Nach 8—10 Tagen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Kalkmilch zerlegt, die Lösung mit CO_2 gesättigt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Melasse wird erst mit 2 Vol. Wasser verdünnt und dann ebenso behandelt (SCHEIBLER, *B.* 2, 292). — Verdünnte Melasse wird 12 Stunden mit Baryt gekocht, die Lösung mit CO_2 gesättigt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung concentrirt und mit alkoholischem Chlorzink gefällt. Der Niederschlag wird mit Baryt zerlegt und die Lösung genau mit H_2SO_4 ausgefällt. Beim Abdunsten krystallisirt salzsaures Betaïn (LIEBREICH, *B.* 3, 161). — Die Elutionslauge der Melasse wird mit H_2SO_4 fast neutralisirt, zum dicken Syrup concentrirt und durch Alkohol und die theoretische Menge H_2SO_4 ausgefällt. Das Filtrat vom Niederschlage der Sulfate wird auf dem Wasserbade eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und in die alkoholische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Es fällt salzsaures Betaïn heraus (FRÜHLING, SCHULZ, *B.* 10, 1070). — Betaïn krystallisirt aus Alkohol in großen Krystallen. Aus der alkolischen Lösung wird es durch Aether in Blättchen gefällt. Verliert bei 100° oder über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. Die wasserfreie Base ist also ein Anhydrid $N(CH_3)_3\left\langle\begin{matrix}CO_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle O$. Betaïn zerfließt an der Luft. Eine bei 25° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. = 1,1177 und hält 61,8% Betaïn (SCH., *B.* 2, 293). — Chromsäure und Jodwasserstoff sind ohne Einwirkung. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt Trimethylamin auf. Einsäurige Base. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Monokline Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Federförmige Krystalle (L.). — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Dünne Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). — $C_5H_{11}NO_2.ZnCl_2$. Mikroskopische Krystalle (LIEBREICH, *B.* 2, 167). — $C_5H_{11}NO_2.HJ.J_2$(?). Wird durch Fällen mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff in braunen Nadeln erhalten (GRIESS).

Trimethylglycinmethylesterjodür $J.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Glycinsilber und Jodmethyl (KRAUT, *A.* 182, 180).

Muscarin (isomer mit Betaïn). $CH(OH)_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *Vorkommen.* Neben Cholin im Fliegenschwamm (SCHMIEDEBERG, KOPPE, *J.* 1870, 875). — *Bildung.* Beim Oxydiren von Cholin $C_5H_{15}NO_2$ oder besser dessen Platindoppelsalzes mit concentrirter Salpetersäure (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). — *Darstellung.* Der durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak u. s. w. gereinigte alkoholische Auszug des Fliegenschwammes wird mit Kaliumquecksilberjodid oder mit Kaliumwismuthjodid gefällt. Man bindet die freien Basen an Salzsäure und bringt die Hydrochloride auf Papier. Das Muscarinsalz zerfließt und wird vom Papier eingezogen (HARNACK, *J.* 1876, 803). — Zerfließliche, alkalisch reagirende Krystalle, löslich in Alkohol. Energisch wirkendes narkotisches Gift. — $(C_5H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich. — $C_5H_{14}NO_2Cl.AuCl_3$. Ist in Wasser schwerer löslich als das Cholindoppelsalz (H.).

Aethylglycin $C_4H_9NO_2 = N(C_2H_5)H.CH_2.CO_2H$ (HEINTZ, *A.* 129, 35; 132, 1). — *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem wässrigen Aethylamin neben Aethyldiglykolamidsäure. — *Darstellung.* Man sättigt Aethylamin zur Hälfte mit Chloressigsäure, kocht 12 Stunden lang, verdampft mit $Pb(OH)_2$ zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus. In Lösung geht Aethylglycin, zurück bleibt äthyldiglykolamidsaures Blei. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch H_2S das gelöste Blei gefällt. Man sättigt die Lösung kochend mit $Cu(HO)_2$, dampft ein und fällt mit Aetheralkohol. — Aethylglycin krystallisirt in zerfließlichen Blättern. Schmilzt über 160° unter Zersetzung. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2 + 4H_2O$. Blaue, schief-rhombische Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_4H_9NO_2.HCl$. Rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: gegen 180°. Sublimirt langsam bei 200°. — $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Orangerothe, schiefe rhombische Prismen. Sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $C_4H_9NO_2.2HgCl_2$. Rhombische Prismen, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Aus der salzsauren Lösung erhält man die amorphe Verbindung $(C_4H_9NO_2.HCl)_2HgCl_2 + xH_2O$, sehr löslich in Wasser oder Alkohol.

Diäthylglycin $C_6H_{13}NO_2 = (C_2H_5)_2.N.CH_2.CO_2H$ (HEINTZ, *A.* 140, 217). *Bildung.* Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Aethylglycin. — Zerfließliche Rhomboëder, in Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter 100°. — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 + 4H_2O$. Tiefblaue Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich (HEINTZ, *A.* 145, 222). — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystalle, in Wasser äußerst leicht löslich, schmilzt etwas über 100°.

Aethylester $C_8H_{17}NO_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (KRAUT, *A.* 182, 176). *Bildung.* Aus Glycinsilber (50 Thle.) und (28 Thle.) Jodäthyl. — Flüssig; Siedep.: 177° (cor.); spec. Gew. = 0,919 bei 15°. Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt. Geht

mit Jodäthyl bei 100° in das Jodür des Triäthylglycinäthylesters über. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Kurze, monokline Prismen.

Triäthylglycin $C_8H_{17}NO_2 = (C_2H_5)_3N.\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>O$. *Bildung.* Aus Triäthylamin und Chloressigsäure (HOFMANN, *J.* 1862, 333). — *Darstellung.* Triäthylamin (2 Mol.) und (1 Mol.) Chloressigester werden 12 Stunden lang auf 70—80° erhitzt, hierauf der Röhreninhalt erst mit Wasser und dann mit Baryt gekocht. Der gelöste Baryt wird durch H_2SO_4 ausgefällt. Es bleibt salzsaures Triäthylglycin, aus welchem durch Ag_2O, die freie Base dargestellt werden kann (BRÜHL, *A.* 177, 201). — Sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Siedet unter Zersetzung und Abscheidung von Triäthylamin bei 210—220°. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. — Das salzsaure Salz wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt. $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline Prismen (KRAUT, *A.* 182, 175). — $C_8H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$ (H.). — $(C_8H_{17}NO_2)_2.HJ$. In Wasser äufserst löslich. — $C_8H_{17}NO_2.HNO_3$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich.

Das Chlorür des **Aethylesters** $ClN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ ist das unmittelbare Produkt der Einwirkung von Triäthylamin auf Chloressigester (HOFMANN). Es ist eine klebrige Masse, aus deren Lösung $PtCl_4$ das schwer lösliche, in Rhomboëdern krystallisirende Salz $(C_{10}H_{22}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$ fällt. Durch H_2S erhält man hieraus das Chlorid $C_{10}H_{22}NCl$ — lange Nadeln, in Wasser und Alkohol äufserst löslich. Durch Silberoxyd zerfällt es in AgCl, Alkohol und Triäthylglycin. — $C_{10}H_{22}NO_2.Cl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 100°.

Das Jodür des Esters $JN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl auf Glycinsilber (KRAUT, *A.* 182, 172). Beim Kochen mit Baryt zerfällt es in Alkohol und Triäthylglycin.

Acetylglycin (Acetursäure) $C_4H_7NO_3 = (C_2H_3O)HN.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von in Aether vertheiltem Chloracetyl mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 105); aus Acetamid und Chloressigsäure bei 150° (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 79). — Kleine Krystalle, in Wasser und Weingeist löslich; bräunt sich bei 130°. Das Calciumsalz scheidet sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen aus.

Diglykolamidsäure $C_4H_7NO_4 = NH(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Triglykolamidsäure, Glycin und wenig Glykolsäure, beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 257). — *Darstellung.* Chloressigsäure wird in 12—15 Thln. Wasser gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt und 10—12 Stunden lang gekocht. Der meiste Salmiak wird durch Auskrystallisiren entfernt und die syrupartige Mutterlauge mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die nach einigem Stehen gefällte Triglykolamidsäure wird abfiltrirt, das Filtrat mit NH_3 schwach übersättigt und mit $ZnCO_3$ bis zur Austreibung allen Ammoniaks gekocht. Der Niederschlag ist diglykolamidsaures Zink: er wird durch H_2S zerlegt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas diglykolamidsaures Zink, dann bleiben nur noch Glycin und $ZnCl_2$ in Lösung (HEINTZ, *A.* 145, 49). — Triglykolamidsäure wird mit rauchender Salzsäure auf 190—200° erhitzt (HEINTZ, *A.* 149, 88). — Rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol oder Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 2,43 Thle. Säure; die Lösung reagirt stark sauer.

Salze: HEINTZ, *A.* 124, 297. — $NH_4.C_4H_6NO_4$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_4)_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_4H_5NO_4$. Mikroskopische Tafeln, in kaltem und kochendem Wasser äufserst schwer löslich. — $Pb.C_4H_5NO_4$. Feine Nadeln (HEINTZ, *A.* 156, 54). — $Cu.C_4H_5NO_4 + 2H_2O$. Tiefblaue, kleine Prismen, in kochendem Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Verbindungen mit Säuren: HEINTZ, *A.* 136, 213. — $HCl.C_4H_7NO_4$. Rechtwinklige Tafeln, sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $HNO_3.C_4H_7NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $H_2SO_4.(C_4H_7NO_4)_2$. Kleine Prismen; löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. Kochender Alkohol spaltet in $H_2SO_4.C_4H_7NO_4$ und freie Diglykolamidsäure. — $C_4H_6AgNO_4.AgNO_3 + 4H_2O$. Langgestreckte (schief?) rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol. Durch Wasser wird diglykolamidsaures Silber abgeschieden (HEINTZ, *A.* 156, 51).

Amid $C_4H_9N_3O_2 = NH.(CH_2.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigester und alkoholischem Ammoniak, neben Glycinamid und Triglykolamidsäureamid (HEINTZ, *A.* 148, 177. — *Darstellung.* Chloressigester wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol 6 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Ein Ueberschuss an NH_3 ist zu vermeiden. Die Lösung wird über H_2SO_4 vom Ammoniak befreit und dann mit Aether gefällt. Man löst den Niederschlag in Wasser, scheidet durch Verdunsten im Vacuum etwas Salmiak ab und fällt mit absolutem Alkohol die salzsauren Amide der Di- und Triglykolamidsäure. Das hierbei zum Theil in Lösung bleibende Diglykolamidsäureamid wird durch $PtCl_4$ und Aether gefällt; durch heifses Wasser wird es vom schwerer löslichen Platinsalmiakg etrennt. Die Hydrochloride beider

Amide werden mit Ag_2O zersetzt, die Lösung mit H_2S behandelt und dann im Vacuum verdunstet. Durch absoluten Alkohol entzieht man dem Rückstande das Diglykolamidsäureamid.

Krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln; aus Alkohol in kleinen Blättchen. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich. Starke Base, reagirt stark alkalisch. — $HCl.C_4H_9N_3O_2$. Schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_4H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, rhombische, langgestreckte, sechsseitige Tafeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_9N_3O_2.HCl.AuCl_3$. Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Aethyldiglykolamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = (C_2H_5)N.(CH_2.CO_2H)_2$ (HEINTZ, *A.* 132, 1). *Bildung.* Aus Aethylamin und Chloressigsäure, neben Aethylglycin. — *Darstellung* (siehe S. 292). Das Bleisalz wird mit H_2S zerlegt, die freie Säure mit $Cu(HO)_2$ gesättigt und das Kupfersalz mit H_2S behandelt. — Kurze rhombische Prismen, in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol. — $Cu.C_6H_9NO_4$. Blaue, mikroskopische, quadratische Tafeln, in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_9NO_4$ (HEINTZ, *A.* 145, 229). *Bildung.* Aus diglykolamidsaurem Silber und C_2H_5J, theils frei, theils als Jodür. Letzteres wird durch Ag_2O zerlegt. — Oel; Siedep.: 200—220°; zerfällt mit Baryt in Alkohol und Aethyldiglykolamidsäure.

Nitrosodiglykolamidsäure $C_4H_6N_2O_5 = (NO).N(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Diglykolamidsäure und salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 138, 300). — *Darstellung.* In eine Lösung von Diglykolamidsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) wird Calciumnitrit eingetragen. Man neutralisirt mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol. — Gelbliche Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ca.C_4H_4N_2O_5 + H_2O$ (bei 180°). Mikroskopische Nadeln, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.C_4H_4N_2O_5$. Krystallisirt bei niederer Temperatur mit 2 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Aus der heifsen Lösung krystallisirt das Salz $Ba.C_4H_4N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ in Krusten. In Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_4N_2O_5$. Prismen, in heifsem Wasser schwer löslich.

Triglykolamidsäure $C_6H_9NO_6 = N(CH_2.CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 269). — *Darstellung.* Wie bei Diglykolamidsäure (S. 293), nur wird die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst (LÜDDECKE, *A.* 147, 272). — Kleine, prismatische Krystalle; 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,1338 Thle. Säure. Dreibasische Säure, verbindet sich nicht mit Säuren (HEINTZ, *A.* 136, 221). Zerfällt bei der Destillation in NH_3, CO_2, $(CH_3)_2NH$ u. a. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Aethyldiglykolamidsäure über. Wird von rauchender Salzsäure bei 190—200° in Glykolsäure und Diglykolamidsäure gespalten. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung.

Salze: LÜDDECKE. — $(NH_4)_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Durch Verdunsten der Lösung der Säure in NH_3 im Wasserbade und Ueberschichten der concentrirten Lösung mit Alkohol (H.). Zolllange Nadeln. — $K_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln. — $Ba.C_6H_7NO_6 + H_2O$. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. — $Ba_3.(C_6H_6NO_6)_2 + 4H_2O$. Entsteht aus dem zweibasischen Salz durch Kochen mit Baryt. Blättchen, in Wasser unlöslich, geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über. — $Pb.C_6H_7NO_6 + 2H_2O$. Klinorhombische Säulen, löslich in 30 Thln. Wasser. — $Pb_3.(C_6H_6NO_6)_2$. Blättchen. — $Ag_3.C_6H_6NO_6$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (H.).

Aethylester $(C_2H_5)_3.C_6H_6NO_6$ (HEINTZ, *A.* 140, 264). *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Dickes Oel; siedet bei 280—290° nicht ganz ohne Zersetzung. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Amid $C_6H_{12}N_4O_3 = N.(CH_2.CO.NH_2)_3$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Esters wird mit Ammoniakgas gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, *A.* 140, 267). — Krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol. — $HCl.C_6H_{12}N_4O_3$. Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $(C_6H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne Blätter, sehr schwer in Wasser löslich, nicht in Alkohol. — $C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln oder Blätter, schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte der Amidoessigsäure. **Dichlorglycinester** $NH_2.CCl_2.CO_2C_2H_5$ — siehe Oxaminsäure. — **Aldehyd** der Aethylamido-Dichloressigsäure $(C_2H_5)HN.CCl_2.CHO$ (siehe S. 267).

Trimethylphosphidoessigsäure (Phosphorbetaïn) $C_5H_{11}PO_2 = (CH_3)_3P\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ (A. MEYER, *B.* 4, 736). *Bildung.* Aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure bei 100°. — Neutral reagirende, krystallinische Masse. — $C_5H_{11}PO_2.HJ$. Leicht in Wasser lösliche

Blättchen. — $(C_5H_{11}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Krystalle, leicht löslich in kochendem Wasser.

Das Chlorid des **Triäthylphosphidoessigsäureesters** $C_{10}H_{22}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Klebrige Masse. Aus dem Chlorid erhält man mit Ag_2O die freie Säure $C_8H_{17}PO_2 = (C_2H_5)_3P{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$ als strahlige Masse. — $(C_8H_{17}PO_2)_2.HJ$. — $(C_8H_{17}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

2. Amidopropionsäuren $C_3H_7NO_2$.

1. **α-Amidopropionsäure** (Alanin) $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester und Ammoniak (KOLBE, *A.* 113, 220); aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, beim Abdampfen (STRECKER, *A.* 75, 29); aus α-Brompropionsäure und alkoholischem Ammoniak (KEKULÉ, *A.* 130, 18). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von 2 Thln. Aldehydammoniak und 1 Thl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und verdampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltrirt und dem Rückstande, durch wenig Wasser, das Alanin entzogen. Man kocht die Lösung mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei durch H_2S (STRECKER). — Nadeln oder schief-rhombische Säulen; löslich in 4,6 Thln. Wasser bei 17°, in 500 Thln. kaltem Weingeist (von 80%) (ST.). Reagirt neutral, schmeckt stark süfs.

Salze: STRECKER. — $2Pb(C_3H_6NO_2)_2.Pb(HO)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + H_2O$. Tiefblaue Nadeln oder rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $AgC_3H_6NO_2$. Gelbliche Nädelchen, leicht löslich in Wasser. — $HCl.(C_3H_7NO_2)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $HCl.C_3H_7NO_2$. Zerfliefslich. — $(C_3H_7NO_2.HCl.)_2PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_3H_7NO_2$. Zerfliefsliche lange Nadeln.

Amid? $C_3H_8N_2O = CH_3.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Vorkommen.* Normal im Harn, in kleiner Menge (BAUMSTARK, *A.* 173, 342). — *Darstellung.* Der Harn wird zum Syrup verdampft und dann mit viel Alkohol gefällt. Vom Filtrat verjagt man den Alkohol, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die salzsaure Flüssigkeit übersättigt man mit NH_3 und fällt mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und zum dicken Syrup verdampft. Es krystallisiren Harnstoff und der neue Körper aus, den man durch starken Alkohol vom Harnstoff befreit.

Kleine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmilzt oberhalb 250°. Verbindet sich nicht mit Basen; giebt mit Säuren schwer krystallisirende, zerfliefsliche Verbindungen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° entstehen CO_2, NH_3 und Aethylamin. Mit salpetriger Säure wird Fleischmilchsäure gebildet. — $C_3H_8N_2O.HCl$.

Nitril $C_3H_6N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Versetzt man eine Mischung gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung) mit Schwefelsäure (Verdünnung = 1:3) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen, bei Ausschluss von Sonnenlicht, fast reines α-Amidopropionitril ab (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 121).

Flüssig. Sehr unbeständig; verliert rasch Ammoniak und geht in Imidopropionitril über. Verbindet sich mit Salzsäure. Das Platindoppelsalz zerfällt bei Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Alanin. — $C_3H_6N_2.HCl$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils. Giebt man zur wässrigen Lösung dieser Verbindung $PtCl_4$ und verdunstet über Schwefelsäure, so werden Nadeln der Verbindung $(C_3H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ erhalten.

Laktimid $C_3H_5NO = CH_3.CH{<}^{NH}_{CO}{>}$ (PREU, *A.* 134, 372). *Bildung.* Alanin wird im Salzsäuregase auf 180—200° erwärmt. Es zerfällt dabei zum Theil in CO_2 und Aethylamin. Die Masse wird mit Wasser und $Pb(OH)_2$ gekocht, die Lösung durch H_2S entbleit, das Filtrat zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande durch absoluten Alkohol das Laktimid ausgezogen. — Nadeln oder Blättchen; Schmelzp.: 275°; sublimirt unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Indifferent.

α-Methylamidopropionsäure $C_4H_9NO_2 = CH_3.CH.N(CH_3.H).CO_2H$ (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 244). *Bildung.* Aus (15 Thln.) α-Chlorpropionsäureester und (30 Thln. gesättigtem) Methylamin bei 120—130°. Das Produkt wird destillirt und dann mit Baryt gekocht. — Rhombische Prismen; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol. Schmeckt süfs. — Das Kupfersalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in dunkelblauen, rhombischen Prismen. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Zerfliefsliche Krystalle; Schmelzp.: 110°. — $(HCl.C_4H_9NO_2)_2.PtCl_4$. Honig-

Amide werden mit Ag_2O zersetzt, die Lösung mit H_2S behandelt und dann im Vacuum verdunstet. Durch absoluten Alkohol entzieht man dem Rückstande das Diglykolamidsäureamid.

Krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln; aus Alkohol in kleinen Blättchen. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich. Starke Base, reagirt stark alkalisch. — $HCl.C_4H_9N_3O_2$. Schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_4H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, rhombische, langgestreckte, sechsseitige Tafeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_9N_3O_2.HCl.AuCl_3$. Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Aethyldiglykolamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = (C_2H_5)N.(CH_2.CO_2H)_2$ (HEINTZ, *A.* 132, 1). *Bildung.* Aus Aethylamin und Chloressigsäure, neben Aethylglycin. — *Darstellung* (siehe S. 292). Das Bleisalz wird mit H_2S zerlegt, die freie Säure mit $Cu(HO)_2$ gesättigt und das Kupfersalz mit H_2S behandelt. — Kurze rhombische Prismen, in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol. — $Cu.C_6H_9NO_4$. Blaue, mikroskopische, quadratische Tafeln, in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_9NO_4$ (HEINTZ, *A.* 145, 229). *Bildung.* Aus diglykolamidsaurem Silber und C_2H_5J, theils frei, theils als Jodür. Letzteres wird durch Ag_2O zerlegt. — Oel; Siedep.: 200—220°; zerfällt mit Baryt in Alkohol und Aethyldiglykolamidsäure.

Nitrosodiglykolamidsäure $C_4H_6N_2O_5 = (NO).N(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Diglykolamidsäure und salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 138, 300). — *Darstellung.* In eine Lösung von Diglykolamidsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) wird Calciumnitrit eingetragen. Man neutralisirt mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol. — Gelbliche Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ca.C_4H_4N_2O_5 + H_2O$ (bei 180°). Mikroskopische Nadeln, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.C_4H_4N_2O_5$. Krystallisirt bei niederer Temperatur mit 2 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Aus der heifsen Lösung krystallisirt das Salz $Ba.C_4H_4N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ in Krusten. In Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_4N_2O_5$. Prismen, in heifsem Wasser schwer löslich.

Triglykolamidsäure $C_6H_9NO_6 = N(CH_2.CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 269). — *Darstellung.* Wie bei Diglykolamidsäure (S. 293), nur wird die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst (LÜDDECKE, *A.* 147, 272). — Kleine, prismatische Krystalle; 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,1338 Thle. Säure. Dreibasische Säure, verbindet sich nicht mit Säuren (HEINTZ, *A.* 136, 221). Zerfällt bei der Destillation in NH_3, CO_2, $(CH_3)_2NH$ u. a. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Aethyldiglykolamidsäure über. Wird von rauchender Salzsäure bei 190—200° in Glykolsäure und Diglykolamidsäure gespalten. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung.

Salze: LÜDDECKE. — $(NH_4)_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Durch Verdunsten der Lösung der Säure in NH_3 im Wasserbade und Ueberschichten der concentrirten Lösung mit Alkohol (H.). Zolllange Nadeln. — $K_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln. — $Ba.C_6H_7NO_6 + H_2O$. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. — $Ba_3.(C_6H_6NO_6)_2 + 4H_2O$. Entsteht aus dem zweibasischen Salz durch Kochen mit Baryt. Blättchen, in Wasser unlöslich, geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über. — $Pb.C_6H_7NO_6 + 2H_2O$. Klinorhombische Säulen, löslich in 30 Thln. Wasser. — $Pb_3.(C_6H_6NO_6)_2$. Blättchen. — $Ag_3.C_6H_6NO_6$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (H.).

Aethylester $(C_2H_5)_3.C_6H_6NO_6$ (HEINTZ, *A.* 140, 264). *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Dickes Oel; siedet bei 280—290° nicht ganz ohne Zersetzung. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Amid $C_6H_{12}N_4O_3 = N.(CH_2.CO.NH_2)_3$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Esters wird mit Ammoniakgas gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, *A.* 140, 267). — Krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol. — $HCl.C_6H_{12}N_4O_3$. Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $(C_6H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne Blätter, sehr schwer in Wasser löslich, nicht in Alkohol. — $C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln oder Blätter, schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte der Amidoessigsäure. **Dichlorglycinester** $NH_2.CCl_2.CO_2C_2H_5$ — siehe Oxaminsäure. — **Aldehyd** der Aethylamido-Dichloressigsäure $(C_2H_5)HN.CCl_2.CHO$ (siehe S. 267).

Trimethylphosphidoessigsäure (Phosphorbetaïn) $C_5H_{11}PO_2 = (CH_3)_3P\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$ (A. MEYER, *B.* 4, 736). *Bildung.* Aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure bei 100°. — Neutral reagirende, krystallinische Masse. — $C_5H_{11}PO_2.HJ$. Leicht in Wasser lösliche

Blättchen. — $(C_5H_{11}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Krystalle, leicht löslich in kochendem Wasser.

Das Chlorid des **Triäthylphosphidoessigsäureesters** $C_{10}H_{22}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Klebrige Masse. Aus dem Chlorid erhält man mit Ag_2O die freie Säure $C_8H_{17}PO_2 = (C_2H_5)_3P\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}\!\!>\!O$ als strahlige Masse. — $(C_8H_{17}PO_2)_2.HJ$. — $(C_8H_{17}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

2. Amidopropionsäuren $C_3H_7NO_2$.

1. *α*-**Amidopropionsäure** (Alanin) $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus *α*-Chlorpropionsäureester und Ammoniak (KOLBE, *A.* 113, 220); aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, beim Abdampfen (STRECKER, *A.* 75, 29); aus *α*-Brompropionsäure und alkoholischem Ammoniak (KEKULÉ, *A.* 130, 18). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von 2 Thln. Aldehydammoniak und 1 Thl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und verdampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltrirt und dem Rückstande, durch wenig Wasser, das Alanin entzogen. Man kocht die Lösung mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei durch H_2S (STRECKER). — Nadeln oder schief-rhombische Säulen; löslich in 4,6 Thln. Wasser bei 17°, in 500 Thln. kaltem Weingeist (von 80%) (ST.). Reagirt neutral, schmeckt stark süfs.

Salze: STRECKER. — $2Pb(C_3H_6NO_2)_2.Pb(HO)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + H_2O$. Tiefblaue Nadeln oder rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $AgC_3H_6NO_2$. Gelbliche Nädelchen, leicht löslich in Wasser. — $HCl.(C_3H_7NO_2)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $HCl.C_3H_7NO_2$. Zerfliefslich. — $(C_3H_7NO_2.HCl.)_2PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_3H_7NO_2$. Zerfliefsliche lange Nadeln.

Amid? $C_3H_8N_2O = CH_3.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Vorkommen.* Normal im Harn, in kleiner Menge (BAUMSTARK, *A.* 173, 342). — *Darstellung.* Der Harn wird zum Syrup verdampft und dann mit viel Alkohol gefällt. Vom Filtrat verjagt man den Alkohol, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die salzsaure Flüssigkeit übersättigt man mit NH_3 und fällt mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und zum dicken Syrup verdampft. Es krystallisiren Harnstoff und der neue Körper aus, den man durch starken Alkohol vom Harnstoff befreit.

Kleine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmilzt oberhalb 250°. Verbindet sich nicht mit Basen; giebt mit Säuren schwer krystallisirende, zerfliefsliche Verbindungen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° entstehen CO_2, NH_3 und Aethylamin. Mit salpetriger Säure wird Fleischmilchsäure gebildet. — $C_3H_8N_2O.HCl$.

Nitril $C_3H_6N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Versetzt man eine Mischung gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30 procentiger Lösung) mit Schwefelsäure (Verdünnung = 1:3) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen, bei Ausschluss von Sonnenlicht, fast reines *α*-Amidopropionitril ab (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 121).

Flüssig. Sehr unbeständig; verliert rasch Ammoniak und geht in Imidopropionitril über. Verbindet sich mit Salzsäure. Das Platindoppelsalz zerfällt bei Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Alanin. — $C_3H_6N_2.HCl$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils. Giebt man zur wässrigen Lösung dieser Verbindung $PtCl_4$ und verdunstet über Schwefelsäure, so werden Nadeln der Verbindung $(C_3H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ erhalten.

Laktimid $C_3H_5NO = CH_3.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown CO}$ (PREU, *A.* 134, 372). *Bildung.* Alanin wird im Salzsäuregase auf 180—200° erwärmt. Es zerfällt dabei zum Theil in CO_2 und Aethylamin. Die Masse wird mit Wasser und $Pb(OH)_2$ gekocht, die Lösung durch H_2S entbleit, das Filtrat zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande durch absoluten Alkohol das Laktimid ausgezogen. — Nadeln oder Blättchen; Schmelzp.: 275°; sublimirt unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Indifferent.

α-**Methylamidopropionsäure** $C_4H_9NO_2 = CH_3.CH.N(CH_3.H).CO_2H$ (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 244). *Bildung.* Aus (15 Thln.) *α*-Chlorpropionsäureester und (30 Thln. gesättigtem) Methylamin bei 120—130°. Das Produkt wird destillirt und dann mit Baryt gekocht. — Rhombische Prismen; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol. Schmeckt süfs. — Das Kupfersalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in dunkelblauen, rhombischen Prismen. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Zerfliefsliche Krystalle; Schmelzp.: 110°. — $(HCl.C_4H_9NO_2)_2.PtCl_4$. Honig-

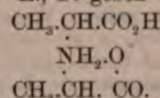
gelbe, trikline Prismen. In kaltem H_2O nicht sehr löslich. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Monokline Prismen; Schmelzp.: 126°.

Das Chlorid des α-**Trimethylamidopropionsäureesters** $CH_3.C[N.(CH_3)_3Cl]H.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus α-Chlorpropionester und Trimethylamin bei 100° (Brühl, B. 9, 37). Beim Kochen mit Baryt entsteht daraus die freie α-Trimethylamidopropionsäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH\langle{N(CH_3)_3 \atop CO}\rangle O$, welche sehr zerfließliche, neutral reagirende Krystalle bildet. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Morgenrothe Prismen, leicht löslich in heißem Wasser. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende, lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.HJ$. Sehr leicht lösliche, lange Prismen.

Didenlaktamidsäure (α-**Imidopropionsäure**) $C_6H_{11}NO_4 = NH.(CH\langle{CH_3 \atop CO_2H})_2$ (Heintz, A. 160, 35; 165, 44). Wurde neben Alanin zufällig erhalten, als Aldehydammoniak erst mit Salzsäure und dann mit Blausäure versetzt wurde. Das Produkt wurde mit $Pb(OH)_2$ gekocht, das Filtrat entbleit, concentrirt und das meiste Alanin durch Alkohol gefällt. Die alkoholischen Lösungen wurden mit Zinkcarbonat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Zurück blieb didenlaktamidsaures Zink. — Feine, mikroskopische Nadeln, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. — $NH_4.C_6H_{10}NO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkligen Täfelchen. — $Zn.C_6H_9NO_4$. Mikroskopische quadratische Tafeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $Cd.C_6H_9NO_4 + H_2O$. — $Pb.C_6H_9NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $Cu.C_6H_9NO_4 + 3H_2O$. Blaue Körner, in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. — $(C_6H_{11}NO_4)_2.HCl$. Kleine Nadeln.

Nitrosodidenlaktamidsäure $C_6H_{10}N_2O_5 = N(NO).(CH.{CH_3 \atop CO_2H})_2$. *Bildung.* Aus Didenlaktamidsäure und salpetriger Säure, wie Nitrosodiglykolamidsäure (Heintz, A. 165, 59). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_8N_2O_5 + 3H_2O$. Krystalle.

Beim Kochen von α-Imidopropionitril mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure erhielten Erlenmeyer, Passavant (A. 200, 130) eine Dilaktamidsäure $C_6H_{11}NO_4$ als Syrup, der bei 100° zu einem amorphen, sehr hygroskopischen Pulver eintrocknete. Die Säure war unlöslich in Alkohol und Aether und lieferte ein amorphes, zerfließliches Kalksalz $Ca(C_6H_{10}NO_4)_2$ (bei 100°). E., P. geben der Säure die Formel:


$CH_3.CH.CO_2H$
$NH_2.O$
$CH_3.CH.\ CO.$

Vielleicht ist das Salz: $Ca(C_6H_8NO_3)_2 + 2H_2O$ und die Dilaktamidsäure ein Anhydrid der α-Imidopropionsäure.

α-**Imidopropionitril** $C_6H_9N_3 = NH(CH\langle{CH_3 \atop CN})_2$. *Bildung.* Entsteht bei längerem Stehen eines mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) bis zur sauren Reaktion versetzten Gemisches gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung). Hierbei bildet sich erst öliges α-Amidopropionitril $C_3H_6N_2$, das dann in nadelförmiges Imidopropionitril übergeht. $2C_3H_6N_2 = C_6H_9N_3 + NH_3$ (Passavant, Erlenmeyer, A. 200, 126). — *Darstellung.* Gleiche Moleküle pulverisirtes Cyankalium und Aldehydammoniak werden mit wenig Wasser angerührt und das kalt gehaltene Gemisch mit (3 Mol.) concentrirter Salzsäure überstäubt. Man gießt vom Chlorkalium ab und zieht das gebildete Imidopropionitril mit Aether aus (Urech, B. 6, 1115). — Nadeln; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Schmelzp.: 68°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Silberlösung bewirkt nur in der Wärme einen Niederschlag von Cyansilber. Kalilauge ist in der Kälte ohne Wirkung, beim Erwärmen scheidet es Ammoniak und Aldehyd ab. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure in Ammoniak und Dilaktamidsäure (P., E.). Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre tritt totale Spaltung in Salmiak und Alanin ein. $C_6H_9N_3 + 4H_2O = NH_3 + 2C_3H_7NO_2$ (Urech). — $C_6H_9N_3.HCl$ wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von α-Imidopropionitril in absolutem Aether (Erlenmeyer, Passavant). Unlöslich in absolutem Aether, reichlich löslich in absolutem Alkohol. Wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt.

Nitroso-α-Imidopropionitril $C_6H_8N_4O = N(NO)(CH\langle{CH_3 \atop CN})_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässrige, mit Salpetersäure versetzte, Lösung von

Imidopropionitril (ERLENMEYER, PASSAVANT). — Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Aldehyd und Blausäure.

Nitrilopropionsäure $N\left(CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\CO_2H\end{smallmatrix}\right)_3$. Das Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ (S. 232) kann als das Nitril dieser Säure $N\left(CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\CN\end{smallmatrix}\right)_3$ betrachtet werden (ERLENMEYER, PASSAVANT).

2. **Sarkosinsäure** $C_3H_7NO_2$ (isomer mit Alanin). *Vorkommen.* Im rohen Schellack (HERTZ, *J.* 1876, 912). — Schuppen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 195°. Reagirt sauer. Giebt mit salpetriger Säure Milchsäure. Das Silbersalz krystallisirt, das Ba- und Ca-Salz nicht.

3. **β-Amidopropionsäure** (β-Alanin) $NH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Dilaktamidsäure (HEINTZ, *A.* 156, 36). Aus Cyanessigsäure mit Zink und Schwefelsäure (ENGEL, *B.* 8, 1597). — *Darstellung.* 1 Thl. β-Jodpropionsäure und 20 Thle. concentrirtes Ammoniak bleiben einige Wochen stehen. Dann wird mit PbO eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch H_2S entbleit, und auf dem Wasserbade eingedampft. Die im Exsiccator erstarrte Masse presst man ab, löst sie in wenig Wasser und fällt partiell mit Alkohol (MULDER, *B.* 9, 1903). — Prismen, in Wasser sehr leicht löslich, wenig in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung; zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak und Akrylsäure. Schmeckt süfs.

$Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 5H_2O$. Dunkelblaue, rhombische Prismen.

β-Dilaktamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = NH.\left(CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\CO_2H\end{smallmatrix}\right)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Amidopropionsäure (HEINTZ, *A.* 156, 40). — Konnte von MULDER (*B.* 9, 1904) nicht erhalten werden. — *Darstellung.* Das Produkt der Einwirkung von NH_3 auf β-$C_3H_5JO_2$ wird mit PbO gekocht, die Lösung entbleibt und mit Ag_2O neutralisirt. Das gefällte β-dilaktamidsaure Silber zerlegt man mit H_2S. — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. — $Pb(C_6H_{10}NO_4)_2$. Sehr kleine, dünne Täfelchen. — $Ag_2.C_6H_9NO_4$. Fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_6H_{10}NO_4 + AgNO_3 = Ag_2.C_6H_9NO_4.HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle, löslich in Wasser.

4. Amidobuttersäuren $C_4H_9NO_2$.

1. **α-Amidobuttersäure** $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäure mit Ammoniak (SCHNEIDER, *A. Spl.* 2, 71; FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 73). — Blättchen; löslich in 3,5 Thln. kaltem Wasser und in 550 Thln. siedendem Alkohol (SCH.). Schmeckt süfs.

Salze: SCHNEIDER. — $(C_4H_8NO_2)_2Pb + Pb(OH)_2$, in Wasser schwer löslich. — Das Kupfersalz bildet blassblaue Blättchen; es löst sich sehr schwer in heifsem Wasser (HEINTZ, *A.* 198, 65). — $Ag.C_4H_8NO_2$. Kleine Säulen. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Spiefsige Krystalle. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Nadeln.

Methylamidobuttersäure $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäure mit conc. wässrigem Methylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 188). — Blättchen (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Sublimirt bei stärkerem Erhitzen ohne zu schmelzen.

$C_5H_{11}NO_2.HCl$. Undeutliche Krystalle. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt und entwickelt HCl bei 150°. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, äufserst löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt bei 0° mit $5H_2O$. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Grofse gelbe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$. Syrup. $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Kleine blaue Krystalle, löslich in Alkohol.

Aethylamidobuttersäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Gleicht der Methylamidobuttersäure, ist nur in Wasser und Alkohol weniger löslich als diese. — $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Undeutliche sehr zerfliefsliche Krystalle. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln. Ziemlich löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **β-Amidobuttersäure** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei zweitägigem Digeriren von 1 Vol. β-Chlorbuttersäureester mit 9 Vol. concentrirtem alkoholischen Ammoniak bei 70—80° entsteht β-Amidobuttersäureamid, das beim Kochen mit Wasser und Blei-

oxydhydrat in NH_3 und β-amidobuttersaures Blei zerfällt (BALBIANO, *B.* 13, 312). — β-Amidobuttersäure krystallisirt in äufserst zerfliefslichen Blättchen.

Amid $C_4H_{10}N_2O = CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO.NH_2$. Syrupöse Flüssigkeit; löst sich reichlich in Wasser und heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether. — $C_4H_{10}N_2O.HCl$. Undeutlich krystallinisch. — $(C_4H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol.

3. **α-Amidoisobuttersäure** $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$ (URECH, *A.* 164, 268). *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetonylharnstoff mit rauchender Salzsäure auf 150—160°. Entsteht in kleiner Menge, neben viel Amidodimethylpropionsäure, beim Kochen von Diacetonaminsulfat (30 g) mit Chromsäuremischung (54 g $K_2Cr_2O_7$, 300 g H_2O, 100 g H_2SO_4) (HEINTZ, *A.* 198, 46); aus salzsaurem Diacetonamin und wässriger Blausäure bei 120°, neben Carbylodiacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 343). — *Darstellung.* Man oxydirt Diacetonamin mit Chromsäure, destillirt die flüchtigen Säuren ab, neutralisirt den Rückstand mit Baryt und kocht ihn dann mit K_2CO_3. Die filtrirte Lösung dampft man ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bleiben Amidoisobuttersäure und K_2SO_4 ungelöst, während Amidodimethylpropionsäure in Lösung geht. Aus dieser Säure stellt man durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat (Kupfersulfat und Barytlösung) das Kupfersalz dar (*A.* 198, 46). — Ziemlich grofse, süfsschmeckende, rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2$. Tief violette Krystallblätter, nicht besonders leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $Ag.C_4H_8NO_2$. Nadeln. — $HCl.C_4H_9NO_2 + 2H_2O$. Kurze Prismen.

5. Säuren $C_5H_{11}NO_2$.

1. **α-Amidoisovaleriansäure** $(CH_3)_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* In der Bauchspeicheldrüse des Ochsen (GORUP, *A.* 98, 15). (Diese Säure ist vielleicht nur isomer mit der synthetisch dargestellten Amidosäure.) — *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Bromisovaleriansäure (oder Bromisobutylameisensäure; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 105) mit conc. NH_3 im Rohr auf 100° (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 200); aus α-Chlorisovaleriansäure und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 326). — Blättchen, aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Salze: FITTIG, CLARK. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$. Schuppen, schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Kugelige Krystallaggregate, in heifsem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. — $HCl.C_5H_{11}NO_2$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_5H_{11}NO_2$. Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylamidoisovaleriansäure $C_6H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Bromisovaleriansäure mit wässriger Methylaminlösung (DUVILLIER, *Bl.* 33, 204). — Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol.

Aethylamidoisovaleriansäure $C_7H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Bromisovaleriansäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Mikroskopische Nadeln. Kaum süfs schmeckend.

2. **Amidodimethylpropionsäure** $NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidoisobuttersäure u. s. w., bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuremischung (HEINTZ, *A.* 198, 51). — *Darstellung.* Siehe Amidoisobuttersäure. — Aus der rohen Säure stellt man das Kupfersalz dar und zerlegt dieses durch H_2S. — Glasglänzende Krystalle (aus Aether-Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp.: 217°. Beginnt bei 180° zu sublimiren. — $C_5H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Schmilzt gegen 120° und liefert beim Erhitzen Salmiak. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Kleine, blaue, monokline Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Körnige Krystalle. — $2Ag.C_5H_{10}NO_2 + AgNO_3 + H_2O$. *Bildung:* Beim Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ und einigen Tropfen NH_3. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem.

Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4 = NH\Big\langle{C.(CH_3)_2.CH_2.CO_2H \atop C.(CH_3)_2.CO_2H}$ *Bildung.* Bildet, neben wenig Amidodimethylpropionsäure, das Hauptprodukt der Einwirkung von Chromsäurelösung auf Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 198, 69). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemisch von 20 g Triacetonamin, 35,2 g $K_2Cr_2O_7$, 20 ccm H_2SO_4 und 200 ccm H_2O, kocht die Flüssigkeit mit K_2CO_3, übersättigt das Filtrat schwach mit H_2SO_4 und lässt das meiste K_2SO_4 auskrystallisiren. Den Rückstand versetzt man mit absolutem Alkohol und fällt

alles gelöste Kali durch Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) aus. Endlich wird der Alkohol verjagt, die gelöste Schwefelsäure durch Aetzbaryt genau ausgefällt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Kleine Krystallkörner, reagirt und schmeckt sauer. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Bildung von Amidoisobuttersäure. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in Alkohol äufserst wenig löslich. — $C_9H_{17}NO_4.HCl$. Reichlich löslich in Alkohol, nicht in Aether. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$. — $K.C_9H_{16}NO_4 + 2H_2O$. — $Zn(C_9H_{16}NO_4)_2 + 6H_2O$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Zn.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle, kaum löslich in Wasser. — $Cu.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Sehr kleine, fast schwarzblaue Krystalle, in Wasser schwer löslich. — $Ag.C_9H_{16}NO_4$. — $Ag.C_9H_{16}NO_4 + AgNO_3 + H_2O$. Feine Körner.

6. Amidocapronsäuren $C_6H_{13}NO_2$.

1. **α-Amidonormalcapronsäure** (Leucin) $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im thierischen Organismus (Frerichs, Städeler, *J.* 1856, 702): in der Milz, dem Pankreas, Gehirn u. s. w. und in niederen Thieren (Schmetterlingsraupen: Schwarzenbach, *J.* 1857, 538; Spinnen, Flusskrebs u. s. w.). Im Saft der Wickenkeime (Gorup, *B.* 7, 146) und von Chenopodium album (Reinsch, *J.* 1863, 614; 1867, 531). — *Bildung.* Bei der Fäulniss von Albuminaten oder Leimsubstanzen (Bopp, *A.* 69, 20), beim Kochen von Albuminaten (Bopp), Horn (Hinterberger, *A.* 71, 75) oder Leimsubstanzen (Zollikofer, *A.* 82, 174; Köller, Leyer, *A.* 83, 332) mit Schwefelsäure oder Schmelzen dieser Substanzen mit Aetzkali. Aus α-Bromcapronsäure und NH_3 (Hüfner, *J. p.* [2] 1, 6).

Das Leucin wird, in seinem Vorkommen und Bildungsweisen, meist von Tyrosin begleitet. — *Darstellung.* 2 Pfund Hornspäne werden 24 Stunden lang mit 5 Pfund H_2SO_4 und 13 Pfund H_2O unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die noch heifse Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und das Filtrat bis auf 12 Pfund abgedampft. Den noch in Lösung befindlichen Kalk fällt man mit Oxalsäure und concentrirt das Filtrat. Das ausgeschiedene Leucin wird in viel heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Tyrosin aus (Schwanert, *A.* 102, 222). — Zur Reinigung wird das Leucin in mäfsig verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer Lösung von PbO in Kalilauge gekocht. Man filtrirt vom PbS ab, neutralisirt mit H_2SO_4, verdampft zur Trockne und kocht den gepulverten Rückstand mit Alkohol aus (Gorup, *A.* 118, 230). Oder: man krystallisirt das rohe Leucin aus ammoniakalischem Alkohol um (Huppert). — Man kocht 1 Thl. bei 100° getrocknetes Nackenband des Ochsen 3 Stunden lang mit 2 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O. Ausbeute: 36—45%; Horn giebt nur 10% Leucin (Erlenmeyer, Schöffer, *J.* 1859, 596).

Reaktion. Leucin liefert mit Salpetersäure, auf dem Platinblech verdampft, einen farblosen Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich färbt und beim vorsichtigen Verdampfen damit einen ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet (Scherer, *J.* 1857, 54). — Blättchen, löslich in 48,8 Thln. Wasser bei 12° (Hüfner), in 1040 Thln. kaltem Alkohol (96%), in 800 Thln. heifsem Alkohol (98%) (Zollikofer), in 658 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,828; Mulder). Spec. Gew. = 1,293 bei 18° (Engel, Vilmain, *B.* 8, 1363). Leicht löslich in Salzsäure. Schmilzt bei 170° und sublimirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Valeriansäure, H und NH_3 (Liebig, *A.* 57, 128). Bei der Destillation mit Braunstein und verd. H_2SO_4 werden CO_2 und Valeronitril $C_4H_9.CN$ gebildet. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Wasser erhält man Butyraldehyd und NH_3 (Liebig, *A.* 70, 313); mit Chamäleonlösung: Valeriansäure, Oxalsäure und NH_3 (Neubauer, *A.* 106, 59). Chlor bildet Valeronitril, Chlorvaleronitril C_5H_8ClN und CO_2. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° wird Leucin in NH_3 und Capronsäure gespalten (Hüfner, *Z.* 1868, 391). — $Hg(C_6H_{12}NO_2)_2$. *Darstellung:* Durch Auflösen von HgO in wässriger Leucinlösung (Gössmann, *A.* 91, 134). — Körnige Massen und Lamellen. In einer kalten, gesättigten Leucinlösung bewirkt $Hg(NO_3)_2$ eine Fällung (Städeler, *A.* 116, 65). — $Pb(C_6H_{12}NO_2)_2 + H_2O$. Blättchen (Strecker, *A.* 72, 90). — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$. Blassblaue Krystallschüppchen, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln bestehend. Löslich in 3045 Thln. kaltem und in 1460 Thln. siedendem Wasser (Hofmeister, *A.* 189, 16). — $HCl(C_6H_{13}NO_2)_2$. Blättchen. Wurde beim Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührtes Leucin erhalten (Schwanert). — $HCl.C_6H_{13}NO_2$ (Laurent, Gerhardt, *A.* 68, 365). — $HNO_3.C_6H_{13}NO_2$. Nadeln; in Wasser äufserst löslich (Laurent, Gerhardt; Hüfner).

Anhydrid $(C_6H_{12}NO)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylamidocapronsäureanhydrid $(C_6H_{11}[C_7H_5O]NO)_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Chlorbenzoyl auf 100° (Destrem, *Bl.* 30, 561). Es unterscheidet sich von diesem Nebenprodukt durch seine Unlöslichkeit in Alkohol. — Amorphes Pulver. Wird von Wasser nur schwer in Leucin übergeführt.

2. **α-Amidoisobutylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure (Limpricht, *A.* 94, 243). — *Darstellung.*

Diäthylthetinbromid $C_6H_{13}SO_2Br = Br.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und Aethylsulfid (LETTS, *J.* 1878, 683). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. — Giebt beim Kochen mit Bleioxydhydrat Krystalle von $C_6H_{12}SO_2.2PbBr_2$. — Das Bromid liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure Aethylsulfonsäure. — $(C_6H_{13}SO_2Cl)_2.PtCl_4$.

Dipropylthetinbromid $C_8H_{17}SO_2Br = BrS(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$. Liefert mit $Pb(OH)_2$ oder $PbCO_3$ gekocht zwei in Nadeln krystallisirende Verbindungen $C_8H_{16}SO_2.2PbBr_2$ und $C_8H_{16}SO_2.3PbBr_2$ (LETTS).

Diisobutylthetinbromid $C_{10}H_{21}SO_2Br$. Liefert mit $Pb(OH)_2$ zwei Verbindungen $C_{10}H_{20}SO_2.3PbB_2$ und $C_{10}H_{20}SO_2.5PbBr_2$ (LETTS).

Diisoamylthetinbromid $C_{12}H_{25}SO_2Br$ giebt mit $Pb(OH)_2$ keine feste Verbindung (LETTS).

2. Sulfonsäuren $C_nH_{2n-1}O_2.SO_3H$.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit den Fettsäuren zu zweibasischen Sulfonsäuren, die sehr beständig sind, und deren Salze sich gröfstentheils sehr leicht in Wasser lösen. Das Schwefelsäureanhydrid lagert sich dabei an das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom an (HEMILIAN, *A.* 176, 1), wirkt also dem Chlor oder Brom analog. Statt des Schwefelsäureanhydrids kann man bequemer das erste Chlorid der Schwefelsäure SO_3HCl anwenden. Die Sulfonsäuren entstehen ferner bei der Oxydation der Thioglykolsäuren $C_nH_{2n}O_2S$ mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 43). $CH_2(SH).CO_2H + O_3 = (SO_2.OH).CH_2.CO_2H$ und beim Kochen der substituirten Fettsäuren mit Alkalisulfit (STRECKER, *A.* 148, 90). $CH_2Cl.CO_2H + K_2SO_3 = CH_2(SO_3H).CO_2K + KCl$. — Beim Behandeln der Sulfonsäuren mit überschüfsigem Schwefelsäureanhydrid wird CO_2 abgeschieden und eine zweibasische (Alkohol-)Sulfonsäure gebildet (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 144). $(SO_3H).CH_2.CO_2H + SO_3 = (SO_3H).CH_2.(SO_3H) + CO_2$.

Das erste Glied der Reihe — Sulfoameisensäure $(SO_3H).CO_2H$ — ist noch nicht dargestellt.

1. Sulfoessigsäure $C_2H_4SO_5 = (SO_3H).CH_2.CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bildung. Aus Chloracetyl und Ag_2SO_4 bei 120° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 165). — *Darstellung.* Man leitet SO_3 in Eisessig, erwärmt, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (MELSENS, *A.* 52, 276). — Eisessig und SO_3HCl werden auf 140° erhitzt (BAUMSTARK, *A.* 140, 81). — Chloressigsäure wird mit Kaliumsulfitlösung am Kühler gekocht, die Lösung eingedampft und mit Alkohol das rohe Sulfosalz ausgezogen. Es wird mit Alkohol und H_2SO_4 zerlegt (COLLMANN, *A.* 148, 109). Zweckmäfsiger wendet man Ammoniumsulfit an und entfernt den gebildeten Salmiak durch Kochen mit Bleioxyd (HEMILIAN, *A.* 168, 145). — Krystallisirt beim langsamen Verdunsten in der Kälte in zerfliefslichen Krystallen $C_2H_4SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$; bleibt aber auch oft lange syrupartig. Schmelzp.: 62°. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Natriumsalz entsteht das Chlorid der gechlorten Sulfoessigsäure (SIEMENS, *B.* 6, 659). $C_2H_2Na_2SO_5 + 3PCl_5 = CHCl(SO_2Cl).CO.Cl + PCl_3 + 2POCl_3 + 2NaCl + HCl$. (?)

Salze: MELSENS.

$K.C_2H_3SO_5$. Dicke, sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (ANDREASCH, *B.* 13, 1425). — $K_2.C_2H_2SO_5 + H_2O$. Nadeln und kurze Prismen. — $Ba\bar{A} + H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. — $Pb\bar{A}_2$. Krystallwarzen. — $Ag_2\bar{A} + H_2O$.

Aethylsulfoessigsäure $C_4H_8SO_5 = (SO_3H).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl durch das in absolutem Alkohol suspendirte Silbersalz der Sulfoessigsäure (MELSENS). — Syrup. Löslich in Wasser. — Das Silbersalz $C_2H_2O_2(C_2H_5)SO_3Ag$ krystallisirt in Blättchen, ist zerfliefslich, schmilzt bei 100° und löst sich in absolutem Alkohol.

Aus Essigsäureanhydrid und SO_3HCl soll (BAUMSTARK, *A.* 140, 83) eine zweibasische Säure $C_2H_4SO_7$ entstehen. Dieselbe ist wohl nur eine Gemenge von Sulfoessigsäure und Disulfomethölsäure $CH_4S_2O_6$.

Sulfochloressigsäure $C_2H_3ClSO_5 = (SO_3H).CHCl.CO_2H$ (RATHKE, *A.* 161, 166). *Bildung.* Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Kaliumsulfit erhält man das Salz $K_2.C_2HClSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Quadratoctaëder, in Wasser aufserordentlich löslich; zersetzt sich nicht beim Kochen mit concentrirter Kalilauge.

Chlorid der Sulfochloressigsäure $C_2HCl_3SO_3 = (SO_2.Cl).CHCl.CO.Cl$ (SIEMENS, *B.* 6, 659). *Bildung.* Aus PCl_5 und sulfoessigsaurem Natrium. — Flüssig, Siedep.: 130—135° bei 150 mm. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thioglykolsäure $(SH).CH_2.CO_2H$ reducirt. Zerfällt mit Wasser in Sulfoessigsäure, CO_2, HCl und $CCl_3.SO_2Cl$. Diese auffallende Reaktion kann zwar durch die Gleichung $3C_2HCl_3SO_3 + 5H_2O = 2C_2H_4SO_5$

beim Kochen damit in freie Amidocaprylsäure über. Zerfällt beim Aufbewahren in NH_3 und Imidocaprylonitril. — $HCl.C_8H_{16}N_2$. Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. — $(C_8H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

Imidocaprylsäure $C_{16}H_{31}NO_4 = \begin{array}{cc} C_6H_{13} & C_6H_{13} \\ CH.NH_2. & CH \\ CO.O & CO_2H \end{array}$ (ERLENMEYER, SIGEL). *Bildung.* Aus dem Nitril und rauchender Salzsäure bei 100°, neben Imidocaprylimid. Aus dem Gemisch wird die Imidosäure durch Soda ausgezogen. — Krystallpulver, in kaltem Wasser oder Alkohol fast unlöslich, wenig löslich beim Kochen. Schmilzt bei 210—215° unter Zersetzung. Kochende 20procentige Salzsäure ist ohne Wirkung. Mit rauchender Salzsäure entstehen bei 180° Amidocaprylsäure und Oenanthol. — $Ca(C_{16}H_{30}NO_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Imid der Imidocaprylsäure $C_{16}H_{30}N_2O_2 = \begin{array}{cc} C_6H_{13} & C_6H_{13} \\ CH.NH. & CH \\ CO.NH. & CO \end{array}$. *Bildung.* Aus dem Nitril und concentrirter HCl bei 100°, neben der freien Imidosäure (ERLENMEYER, SIGEL). — Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem spurenweise löslich. Leicht löslich in Alkohol oder Aether. — $HCl.C_{16}H_{30}N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Imids. — Mikroskopische Nadeln; wird durch kochendes Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Geht beim Kochen mit conc. Kalilauge völlig in Imidocaprylsäure über.

Nitril der Imidocaprylsäure $C_{16}H_{29}N_3$. *Bildung.* Aus Oenantholammoniak und Blausäure (s. Nitril der Amidocaprylsäure). $2C_7H_{14}O + 2CNH + NH_3 = C_{16}H_{29}N_3 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, SIGEL). — Oel, erstarrt bei + 5 bis + 6° krystallinisch. In H_2O kaum löslich, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit $AgNO_3$ in Oenanthol und AgCN und beim Kochen mit 20procentiger Salzsäure in Amidocaprylsäure, Oenanthol, Blausäure und Ameisensäure. — $HCl.C_{16}H_{29}N_3$. Krystalle, löslich in Alkohol, wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

9. Amidoarachinsäure $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$.

Bildung. Aus Nitroarachinsäure und $SnCl_2$ (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: 59°. Wenig löslich in Aether, mehr in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Basen und Säuren.

XXXII. Schwefelderivate der Fettsäuren.

Es existiren Derivate des zwei- und des sechswerthigen Schwefels. Zweiwerthig ist der Schwefel in den Thiosäuren $C_nH_{2n+1}.COSH$, welche durch Austausch von SH gegen OH in der Carboxylgruppe gebildet werden. Wahrscheinlich wird es möglich sein, auch das zweite Sauerstoffatom des Carboxyls gegen Schwefel auszuwechseln: R.CS.SH; wenigstens existiren analoge Körper in der aromatischen Reihe. — In den Sulfosäuren der Fettsäuren $(SO_3H).C_nH_{2n}.CO_2H$ ist sechswerthiger Schwefel enthalten. — Den Sulfinsäuren analoge Körper z. B. $CH_2\left\langle\begin{array}{l} SO.OH \\ COOH \end{array}\right.$ sind bis jetzt nicht dargestellt.

Thiosäuren mit dem SH-Rest im Alkoholradikal, z. B. $CH_2(SH).CO_2H$ sind als Substitutionsprodukte der Oxysäuren $C_nH_{2n}(OH).CO_2H$ bei diesen beschrieben.

1. Thiosäuren $C_nH_{2n}SO = C_nH_{2n+1}.CO.SH$.

Beim Behandeln der Fettsäuren mit P_2S_5 wird der Sauerstoff der HO-Gruppe gegen Schwefel ausgetauscht (KEKULÉ, *A.* 90, 309). Leichter erhält man die Thiosäuren bei der Einwirkung von Säurechloriden auf KHS. Wendet man Mercaptane oder Mercaptansalze an, so entstehen die Ester der Thiosäuren. Thiosäuren werden auch gebildet beim Zerlegen der zusammengesetzten Ester der Phenole mit alkoholischem KHS (KEKULÉ, *Z.* 1867, 196). $C_6H_5.O.C_2H_3O + KHS = C_2H_3O.SK + C_6H_5.OH$. Wahrscheinlich giebt die Zersetzung der Alkylisothiacetanilide durch die theoretische Menge (titrirter) Salzsäure ein allgemeines Mittel ab zur Darstellung von Thiosäurester. $CH_3.C(S.C_2H_5)N(C_6H_5) + HCl + H_2O = CH_3.CS.OC_2H_5 + C_6H_5.NH_2.HCl$ (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

Thiosäuren sind unangenehm riechende Flüssigkeiten von niedrigerem Siedepunkte als die entsprechenden Fettsäuren. Ihre Salze der schweren Metalloxyde zerfallen leicht unter Bildung von Schwefelmetallen. Die Ester werden durch concentrirte Kalilauge in

stellung. Frisch gepresster Rübensaft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H_2SO_4 entbleit und dann mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Nach 8—10 Tagen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Kalkmilch zerlegt, die Lösung mit CO_2 gesättigt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Melasse wird erst mit 2 Vol. Wasser verdünnt und dann ebenso behandelt (SCHEIBLER, *B.* 2, 292). — Verdünnte Melasse wird 12 Stunden mit Baryt gekocht, die Lösung mit CO_2 gesättigt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung concentrirt und mit alkoholischem Chlorzink gefällt. Der Niederschlag wird mit Baryt zerlegt und die Lösung genau mit H_2SO_4 ausgefällt. Beim Abdunsten krystallisirt salzsaures Betaïn (LIEBREICH, *B.* 3, 161). — Die Elutionslauge der Melasse wird mit H_2SO_4 fast neutralisirt, zum dicken Syrup concentrirt und durch Alkohol und die theoretische Menge H_2SO_4 ausgefällt. Das Filtrat vom Niederschlage der Sulfate wird auf dem Wasserbade eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und in die alkoholische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Es fällt salzsaures Betaïn heraus (FRÜHLING, SCHULZ, *B.* 10, 1070). — Betaïn krystallisirt aus Alkohol in großen Krystallen. Aus der alkolischen Lösung wird es durch Aether in Blättchen gefällt. Verliert bei 100° oder über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. Die wasserfreie Base ist also ein Anhydrid $N(CH_3)_3\left\langle\begin{matrix}CO_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle O$. Betaïn zerfließt an der Luft. Eine bei 25° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. = 1,1177 und hält 61,8% Betaïn (SCH., *B.* 2, 293). — Chromsäure und Jodwasserstoff sind ohne Einwirkung. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt Trimethylamin auf. Einsäurige Base. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Monokline Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Federförmige Krystalle (L.). — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Dünne Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). — $C_5H_{11}NO_2.ZnCl_2$. Mikroskopische Krystalle (LIEBREICH, *B.* 2, 167). — $C_5H_{11}NO_2.HJ.J_2$(?). Wird durch Fällen mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff in braunen Nadeln erhalten (GRIESS).

Trimethylglycinmethylesterjodür $J.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Glycinsilber und Jodmethyl (KRAUT, *A.* 182, 180).

Muscarin (isomer mit Betaïn). $CH(OH)_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *Vorkommen.* Neben Cholin im Fliegenschwamm (SCHMIEDEBERG, KOPPE, *J.* 1870, 875). — *Bildung.* Beim Oxydiren von Cholin $C_5H_{15}NO_2$ oder besser dessen Platindoppelsalzes mit concentrirter Salpetersäure (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). — *Darstellung.* Der durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak u. s. w. gereinigte alkoholische Auszug des Fliegenschwammes wird mit Kaliumquecksilberjodid oder mit Kaliumwismuthjodid gefällt. Man bindet die freien Basen an Salzsäure und bringt die Hydrochloride auf Papier. Das Muscarinsalz zerfließt und wird vom Papier eingezogen (HARNACK, *J.* 1876, 803). — Zerfließliche, alkalisch reagirende Krystalle, löslich in Alkohol. Energisch wirkendes narkotisches Gift. — $(C_5H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich. — $C_5H_{14}NO_2Cl.AuCl_3$. Ist in Wasser schwerer löslich als das Cholindoppelsalz (H.).

Aethylglycin $C_4H_9NO_2 = N(C_2H_5)H.CH_2.CO_2H$ (HEINTZ, *A.* 129, 35; 132, 1). — *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem wässrigen Aethylamin, neben Aethyldiglykolamidsäure. — *Darstellung.* Man sättigt Aethylamin zur Hälfte mit Chloressigsäure, kocht 12 Stunden lang, verdampft mit $Pb(OH)_2$ zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus. In Lösung geht Aethylglycin, zurück bleibt äthyldiglykolamidsaures Blei. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch H_2S das gelöste Blei gefällt. Man sättigt die Lösung kochend mit $Cu(HO)_2$, dampft ein und fällt mit Aetheralkohol. — Aethylglycin krystallisirt in zerfließlichen Blättern. Schmilzt über 160° unter Zersetzung. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2 + 4H_2O$. Blaue, schief-rhombische Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_4H_9NO_2.HCl$. Rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: gegen 180°. Sublimirt langsam bei 200°. — $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Orangerothe, schiefe rhombische Prismen. Sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $C_4H_9NO_2.2HgCl_2$. Rhombische Prismen, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Aus der salzsauren Lösung erhält man die amorphe Verbindung $(C_4H_9NO_2.HCl)_2HgCl_2 + xH_2O$, sehr löslich in Wasser oder Alkohol.

Diäthylglycin $C_6H_{13}NO_2 = (C_2H_5)_2.N.CH_2.CO_2H$ (HEINTZ, *A.* 140, 217). *Bildung.* Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Aethylglycin. — Zerfließliche Rhomboëder, in Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter 100°. — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 + 4H_2O$. Tiefblaue Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich (HEINTZ, *A.* 145, 222). — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystalle, in Wasser äußerst leicht löslich, schmilzt etwas über 100°.

Aethylester $C_8H_{17}NO_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (KRAUT, *A.* 182, 176). *Bildung.* Aus Glycinsilber (50 Thle.) und (28 Thle.) Jodäthyl. — Flüssig; Siedep.: 177° (cor.); spec. Gew. = 0,919 bei 15°. Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt. Geht

mit Jodäthyl bei 100° in das Jodür des Triäthylglycinäthylesters über. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Kurze, monokline Prismen.

Triäthylglycin $C_8H_{17}NO_2 = (C_2H_5)_3N.\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}\!\!>\!O$. *Bildung.* Aus Triäthylamin und Chloressigsäure (HOFMANN, *J.* 1862, 333). — *Darstellung.* Triäthylamin (2 Mol.) und (1 Mol.) Chloressigester werden 12 Stunden lang auf 70—80° erhitzt, hierauf der Röhreninhalt erst mit Wasser und dann mit Baryt gekocht. Der gelöste Baryt wird durch H_2SO_4 ausgefällt. Es bleibt salzsaures Triäthylglycin, aus welchem durch Ag_2O, die freie Base dargestellt werden kann (BRÜHL, *A.* 177, 201). — Sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Siedet unter Zersetzung und Abscheidung von Triäthylamin bei 210—220°. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. — Das salzsaure Salz wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt. $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline Prismen (KRAUT, *A.* 182, 175). — $C_8H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$ (H.). — $(C_8H_{17}NO_2)_2.HJ$. In Wasser äufserst löslich. — $C_8H_{17}NO_2.HNO_3$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich.

Das Chlorür des **Aethylesters** $ClN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ ist das unmittelbare Produkt der Einwirkung von Triäthylamin auf Chloressigester (HOFMANN). Es ist eine klebrige Masse, aus deren Lösung $PtCl_4$ das schwer lösliche, in Rhomboëdern krystallisirende Salz $(C_{10}H_{22}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$ fällt. Durch H_2S erhält man hieraus das Chlorid $C_{10}H_{22}NCl$ — lange Nadeln, in Wasser und Alkohol äufserst löslich. Durch Silberoxyd zerfällt es in AgCl, Alkohol und Triäthylglycin. — $C_{10}H_{22}NO_2.Cl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 100°.

Das Jodür des Esters $JN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl auf Glycinsilber (KRAUT, *A.* 182, 172). Beim Kochen mit Baryt zerfällt es in Alkohol und Triäthylglycin.

Acetylglycin (Acetursäure) $C_4H_7NO_3 = (C_2H_3O)HN.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von in Aether vertheiltem Chloracetyl mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 105); aus Acetamid und Chloressigsäure bei 150° (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 79). — Kleine Krystalle, in Wasser und Weingeist löslich; bräunt sich bei 130°. Das Calciumsalz scheidet sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen aus.

Diglykolamidsäure $C_4H_7NO_4 = NH(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Triglykolamidsäure, Glycin und wenig Glykolsäure, beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 257). — *Darstellung.* Chloressigsäure wird in 12—15 Thln. Wasser gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt und 10—12 Stunden lang gekocht. Der meiste Salmiak wird durch Auskrystallisiren entfernt und die syrupartige Mutterlauge mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die nach einigem Stehen gefällte Triglykolamidsäure wird abfiltrirt, das Filtrat mit NH_3 schwach übersättigt und mit $ZnCO_3$ bis zur Austreibung allen Ammoniaks gekocht. Der Niederschlag ist diglykolamidsaures Zink: er wird durch H_2S zerlegt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas diglykolamidsaures Zink, dann bleiben nur noch Glycin und $ZnCl_2$ in Lösung (HEINTZ, *A.* 145, 49). — Triglykolamidsäure wird mit rauchender Salzsäure auf 190—200° erhitzt (HEINTZ, *A.* 149, 88). — Rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol oder Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 2,43 Thle. Säure; die Lösung reagirt stark sauer.

Salze: HEINTZ, *A.* 124, 297. — $NH_4.C_4H_6NO_4$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_4)_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_4H_5NO_4$. Mikroskopische Tafeln, in kaltem und kochendem Wasser äufserst schwer löslich. — $Pb.C_4H_5NO_4$. Feine Nadeln (HEINTZ, *A.* 156, 54). — $Cu.C_4H_5NO_4 + 2H_2O$. Tiefblaue, kleine Prismen, in kochendem Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Verbindungen mit Säuren: HEINTZ, *A.* 136, 213. — $HCl.C_4H_7NO_4$. Rechtwinklige Tafeln, sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $HNO_3.C_4H_7NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $H_2SO_4.(C_4H_7NO_4)_2$. Kleine Prismen; löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. Kochender Alkohol spaltet in $H_2SO_4.C_4H_7NO_4$ und freie Diglykolamidsäure. — $C_4H_6AgNO_4.AgNO_3 + 4H_2O$. Langgestreckte (schief?) rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol. Durch Wasser wird diglykolamidsaures Silber abgeschieden (HEINTZ, *A.* 156, 51).

Amid $C_4H_9N_3O_2 = NH.(CH_2.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigester und alkoholischem Ammoniak, neben Glycinamid und Triglykolamidsäureamid (HEINTZ, *A.* 148, 177. — *Darstellung.* Chloressigester wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol 6 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Ein Ueberschuss an NH_3 ist zu vermeiden. Die Lösung wird über H_2SO_4 vom Ammoniak befreit und dann mit Aether gefällt. Man löst den Niederschlag in Wasser, scheidet durch Verdunsten im Vacuum etwas Salmiak ab und fällt mit absolutem Alkohol die salzsauren Amide der Di- und Triglykolamidsäure. Das hierbei zum Theil in Lösung bleibende Diglykolamidsäureamid wird durch $PtCl_4$ und Aether gefällt; durch heifses Wasser wird es vom schwerer löslichen Platinsalmiakg etrennt. Die Hydrochloride beider

Amide werden mit Ag_2O zersetzt, die Lösung mit H_2S behandelt und dann im Vacuum verdunstet. Durch absoluten Alkohol entzieht man dem Rückstande das Diglykolamidsäureamid.

Krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln; aus Alkohol in kleinen Blättchen. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich. Starke Base, reagirt stark alkalisch. — $HCl.C_4H_9N_3O_2$. Schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_4H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, rhombische, langgestreckte, sechsseitige Tafeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_9N_3O_2.HCl.AuCl_3$. Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Aethyldiglykolamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = (C_2H_5)N.(CH_2.CO_2H)_2$ (Heintz, *A.* 132, 1). *Bildung.* Aus Aethylamin und Chloressigsäure, neben Aethylglycin. — *Darstellung* (siehe S. 292). Das Bleisalz wird mit H_2S zerlegt, die freie Säure mit $Cu(HO)_2$ gesättigt und das Kupfersalz mit H_2S behandelt. — Kurze rhombische Prismen, in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol. — $Cu.C_6H_9NO_4$. Blaue, mikroskopische, quadratische Tafeln, in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_9NO_4$ (Heintz, *A.* 145, 229). *Bildung.* Aus diglykolamidsaurem Silber und C_2H_5J, theils frei, theils als Jodür. Letzteres wird durch Ag_2O zerlegt. — Oel; Siedep.: 200—220°; zerfällt mit Baryt in Alkohol und Aethyldiglykolamidsäure.

Nitrosodiglykolamidsäure $C_4H_6N_2O_5 = (NO).N(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Diglykolamidsäure und salpetriger Säure (Heintz, *A.* 138, 300). — *Darstellung.* In eine Lösung von Diglykolamidsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) wird Calciumnitrit eingetragen. Man neutralisirt mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol. — Gelbliche Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ca.C_4H_4N_2O_5 + H_2O$ (bei 180°). Mikroskopische Nadeln, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.C_4H_4N_2O_5$. Krystallisirt bei niederer Temperatur mit 2 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Aus der heißen Lösung krystallisirt das Salz $Ba.C_4H_4N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ in Krusten. In Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_4N_2O_5$. Prismen, in heißem Wasser schwer löslich.

Triglykolamidsäure $C_6H_9NO_6 = N(CH_2.CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (Heintz, *A.* 122, 269). — *Darstellung.* Wie bei Diglykolamidsäure (S. 293), nur wird die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst (Lüddecke, *A.* 147, 272). — Kleine, prismatische Krystalle; 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,1338 Thle. Säure. Dreibasische Säure, verbindet sich nicht mit Säuren (Heintz, *A.* 136, 221). Zerfällt bei der Destillation in NH_3, CO_2, $(CH_3)_2NH$ u. a. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Aethyldiglykolamidsäure über. Wird von rauchender Salzsäure bei 190—200° in Glykolsäure und Diglykolamidsäure gespalten. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung.

Salze: Lüddecke. — $(NH_4)_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Durch Verdunsten der Lösung der Säure in NH_3 im Wasserbade und Ueberschichten der concentrirten Lösung mit Alkohol (H.). Zolllange Nadeln. — $K_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln. — $Ba.C_6H_7NO_6 + H_2O$. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. — $Ba_3.(C_6H_6NO_6)_2 + 4H_2O$. Entsteht aus dem zweibasischen Salz durch Kochen mit Baryt. Blättchen, in Wasser unlöslich, geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über. — $Pb.C_6H_7NO_6 + 2H_2O$. Klinorhombische Säulen, löslich in 30 Thln. Wasser. — $Pb_3.(C_6H_6NO_6)_2$. Blättchen. — $Ag_3.C_6H_6NO_6$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (H.).

Aethylester $(C_2H_5)_3.C_6H_6NO_6$ (Heintz, *A.* 140, 264). *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Dickes Oel; siedet bei 280—290° nicht ganz ohne Zersetzung. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Amid $C_6H_{12}N_4O_3 = N.(CH_2.CO.NH_2)_3$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Esters wird mit Ammoniakgas gesättigt und stehen gelassen (Heintz, *A.* 140, 267). — Krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol. — $HCl.C_6H_{12}N_4O_3$. Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $(C_6H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne Blätter, sehr schwer in Wasser löslich, nicht in Alkohol. — $C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln oder Blätter, schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte der Amidoessigsäure. **Dichlorglycinester** $NH_2.CCl_2.CO_2C_2H_5$ — siehe Oxaminsäure. — **Aldehyd** der Aethylamido-Dichloressigsäure $(C_2H_5)HN.CCl_2.CHO$ (siehe S. 267).

Trimethylphosphidoessigsäure (Phosphorbetaïn) $C_5H_{11}PO_2 = (CH_3)_3P\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ (A. Meyer, *B.* 4, 736). *Bildung.* Aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure bei 100°. — Neutral reagirende, krystallinische Masse. — $C_5H_{11}PO_2.HJ$. Leicht in Wasser lösliche

Blättchen. — $(C_5H_{11}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Krystalle, leicht löslich in kochendem Wasser.

Das Chlorid des **Triäthylphosphidoessigsäureesters** $C_{10}H_{22}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Klebrige Masse. Aus dem Chlorid erhält man mit Ag_2O die freie Säure $C_8H_{17}PO_2 = (C_2H_5)_3P{CH_2 \atop CO}\!\!>\!O$ als strahlige Masse. — $(C_8H_{17}PO_2)_2.HJ$. — $(C_8H_{17}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

2. Amidopropionsäuren $C_3H_7NO_2$.

1. α-**Amidopropionsäure** (Alanin) $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester und Ammoniak (KOLBE, *A.* 113, 220); aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, beim Abdampfen (STRECKER, *A.* 75, 29); aus α-Brompropionsäure und alkoholischem Ammoniak (KEKULÉ, *A.* 130, 18). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von 2 Thln. Aldehydammoniak und 1 Thl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und verdampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltrirt und dem Rückstande, durch wenig Wasser, das Alanin entzogen. Man kocht die Lösung mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei durch H_2S (STRECKER). — Nadeln oder schief-rhombische Säulen; löslich in 4,6 Thln. Wasser bei 17°, in 500 Thln. kaltem Weingeist (von 80%) (ST.). Reagirt neutral, schmeckt stark süfs.

Salze: STRECKER. — $2Pb(C_3H_6NO_2)_2.Pb(HO)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + H_2O$. Tiefblaue Nadeln oder rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $AgC_3H_6NO_2$. Gelbliche Nädelchen, leicht löslich in Wasser. — $HCl.(C_3H_7NO_2)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $HCl.C_3H_7NO_2$. Zerfliefslich. — $(C_3H_7NO_2.HCl.)_2PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_3H_7NO_2$. Zerfliefsliche lange Nadeln.

Amid? $C_3H_8N_2O = CH_3.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Vorkommen.* Normal im Harn, in kleiner Menge (BAUMSTARK, *A.* 173, 342). — *Darstellung.* Der Harn wird zum Syrup verdampft und dann mit viel Alkohol gefällt. Vom Filtrat verjagt man den Alkohol, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die salzsaure Flüssigkeit übersättigt man mit NH_3 und fällt mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und zum dicken Syrup verdampft. Es krystallisiren Harnstoff und der neue Körper aus, den man durch starken Alkohol vom Harnstoff befreit.

Kleine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmilzt oberhalb 250°. Verbindet sich nicht mit Basen; giebt mit Säuren schwer krystallisirende, zerfliefsliche Verbindungen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° entstehen CO_2, NH_3 und Aethylamin. Mit salpetriger Säure wird Fleischmilchsäure gebildet. — $C_3H_8N_2O.HCl$.

Nitril $C_3H_6N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Versetzt man eine Mischung gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung) mit Schwefelsäure (Verdünnung = 1:3) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen, bei Ausschluss von Sonnenlicht, fast reines α-Amidopropionitril ab (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 121).

Flüssig. Sehr unbeständig; verliert rasch Ammoniak und geht in Imidopropionitril über. Verbindet sich mit Salzsäure. Das Platindoppelsalz zerfällt bei Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Alanin. — $C_3H_6N_2.HCl$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils. Giebt man zur wässrigen Lösung dieser Verbindung $PtCl_4$ und verdunstet über Schwefelsäure, so werden Nadeln der Verbindung $(C_3H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ erhalten.

Laktimid $C_3H_5NO = CH_3.CH{<}{NH \atop CO}$ (PREU, *A.* 134, 372). *Bildung.* Alanin wird im Salzsäuregase auf 180—200° erwärmt. Es zerfällt dabei zum Theil in CO_2 und Aethylamin. Die Masse wird mit Wasser und $Pb(OH)_2$ gekocht, die Lösung durch H_2S entbleit, das Filtrat zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande durch absoluten Alkohol das Laktimid ausgezogen. — Nadeln oder Blättchen; Schmelzp.: 275°; sublimirt unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Indifferent.

α-**Methylamidopropionsäure** $C_4H_9NO_2 = CH_3.CH.N(CH_3.H).CO_2H$ (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 244). *Bildung.* Aus (15 Thln.) α-Chlorpropionsäureester und (30 Thln. gesättigtem) Methylamin bei 120—130°. Das Produkt wird destillirt und dann mit Baryt gekocht. — Rhombische Prismen; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol. Schmeckt süfs. — Das Kupfersalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in dunkelblauen, rhombischen Prismen. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Zerfliefsliche Krystalle; Schmelzp.: 110°. — $(HCl.C_4H_9NO_2)_2.PtCl_4$. Honig-

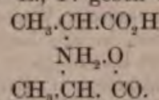
gelbe, trikline Prismen. In kaltem H_2O nicht sehr löslich. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Monokline Prismen; Schmelzp.: 126°.

Das Chlorid des **α-Trimethylamidopropionsäureesters** $CH_3.C[N.(CH_3)_3Cl]H.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus α-Chlorpropionester und Trimethylamin bei 100° (BRÜHL, B. 9, 37). Beim Kochen mit Baryt entsteht daraus die freie α-Trimethylamidopropionsäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\CO\end{matrix}\right\rangle O$, welche sehr zerfließliche, neutral reagirende Krystalle bildet. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Morgenrothe Prismen, leicht löslich in heißem Wasser. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende, lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.HJ$. Sehr leicht lösliche, lange Prismen.

Didenlaktamidsäure (α-Imidopropionsäure) $C_6H_{11}NO_4 = NH.\left(CH\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.\right)_2$ (HEINTZ, A. 160, 35; 165, 44). Wurde neben Alanin zufällig erhalten, als Aldehydammoniak erst mit Salzsäure und dann mit Blausäure versetzt wurde. Das Produkt wurde mit $Pb(OH)_2$ gekocht, das Filtrat entbleit, concentrirt und das meiste Alanin durch Alkohol gefällt. Die alkoholischen Lösungen wurden mit Zinkcarbonat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Zurück blieb didenlaktamidsaures Zink. — Feine, mikroskopische Nadeln, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. — $NH_4.C_6H_{10}NO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkligen Täfelchen. — $Zn.C_6H_9NO_4$. Mikroskopische quadratische Tafeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $Cd.C_6H_9NO_4 + H_2O$. — $Pb.C_6H_9NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $Cu.C_6H_9NO_4 + 3H_2O$. Blaue Körner, in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. — $(C_6H_{11}NO_4)_2.HCl$. Kleine Nadeln.

Nitrosodidenlaktamidsäure $C_6H_{10}N_2O_5 = N(NO).\left(CH.\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right)_2$. *Bildung.* Aus Didenlaktamidsäure und salpetriger Säure, wie Nitrosodiglykolamidsäure (HEINTZ, A. 165, 59). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_8N_2O_5 + 3H_2O$. Krystalle.

Beim Kochen von α-Imidopropionitril mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure erhielten ERLENMEYER, PASSAVANT (A. 200, 130) eine Dilaktamidsäure $C_6H_{11}NO_4$ als Syrup, der bei 100° zu einem amorphen, sehr hygroskopischen Pulver eintrocknete. Die Säure war unlöslich in Alkohol und Aether und lieferte ein amorphes, zerfließliches Kalksalz $Ca(C_6H_{10}NO_4)_2$ (bei 100°). E., P. geben der Säure die Formel:



$CH_3.CH.CO_2H$
$NH_2.O$
$CH_3.CH.\ CO.$

Vielleicht ist das Salz: $Ca(C_6H_8NO_3)_2 + 2H_2O$ und die Dilaktamidsäure ein Anhydrid der α-Imidopropionsäure.

α-Imidopropionitril $C_6H_9N_3 = NH\left(CH\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.\right)_2$. *Bildung.* Entsteht bei längerem Stehen eines mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) bis zur sauren Reaktion versetzten Gemisches gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung). Hierbei bildet sich erst öliges α-Amidopropionitril $C_3H_6N_2$, das dann in nadelförmiges Imidopropionitril übergeht. $2C_3H_6N_2 = C_6H_9N_3 + NH_3$ (PASSAVANT, ERLENMEYER, A. 200, 126). — *Darstellung.* Gleiche Moleküle pulverisirtes Cyankalium und Aldehydammoniak werden mit wenig Wasser angerührt und das kalt gehaltene Gemisch mit (3 Mol.) concentrirter Salzsäure überstäubt. Man gießt vom Chlorkalium ab und zieht das gebildete Imidopropionitril mit Aether aus (URECH, B. 6, 1115). — Nadeln; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Schmelzp.: 68°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Silberlösung bewirkt nur in der Wärme einen Niederschlag von Cyansilber. Kalilauge ist in der Kälte ohne Wirkung, beim Erwärmen scheidet es Ammoniak und Aldehyd ab. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure in Ammoniak und Dilaktamidsäure (P., E.). Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre tritt totale Spaltung in Salmiak und Alanin ein. $C_6H_9N_3 + 4H_2O = NH_3 + 2C_3H_7NO_2$ (URECH). — $C_6H_9N_3.HCl$ wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von α-Imidopropionitril in absolutem Aether (ERLENMEYER, PASSAVANT). Unlöslich in absolutem Aether, reichlich löslich in absolutem Alkohol. Wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt.

Nitroso-α-Imidopropionitril $C_6H_8N_4O = N(NO)\left(CH\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.\right)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässrige, mit Salpetersäure versetzte, Lösung von

Imidopropionitril (ERLENMEYER, PASSAVANT). — Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Aldehyd und Blausäure.

Nitrilopropionsäure $N\left(CH\left\langle{CH_3 \atop CO_2H}\right.\right)_3$. Das Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ (S. 232) kann als das Nitril dieser Säure $N\left(CH\left\langle{CH_3 \atop CN}\right.\right)_3$ betrachtet werden (ERLENMEYER, PASSAVANT).

2. **Sarkosinsäure** $C_3H_7NO_2$ (isomer mit Alanin). *Vorkommen.* Im rohen Schellack (HERTZ, *J.* 1876, 912). — Schuppen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 195°. Reagirt sauer. Giebt mit salpetriger Säure Milchsäure. Das Silbersalz krystallisirt, das Ba- und Ca-Salz nicht.

3. **β-Amidopropionsäure** (β-Alanin) $NH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Dilaktamidsäure (HEINTZ, *A.* 156, 36). Aus Cyanessigsäure mit Zink und Schwefelsäure (ENGEL, *B.* 8, 1597). — *Darstellung.* 1 Thl. β-Jodpropionsäure und 20 Thle. concentrirtes Ammoniak bleiben einige Wochen stehen. Dann wird mit PbO eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch H_2S entbleit, und auf dem Wasserbade eingedampft. Die im Exsiccator erstarrte Masse presst man ab, löst sie in wenig Wasser und fällt partiell mit Alkohol (MULDER, *B.* 9, 1903). — Prismen, in Wasser sehr leicht löslich, wenig in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung; zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak und Akrylsäure. Schmeckt süfs.

$Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 5H_2O$. Dunkelblaue, rhombische Prismen.

β-Dilaktamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = NH.\left(CH\left\langle{CH_3 \atop CO_2H}\right.\right)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Amidopropionsäure (HEINTZ, *A.* 156, 40). — Konnte von MULDER (*B.* 9, 1904) nicht erhalten werden. — *Darstellung.* Das Produkt der Einwirkung von NH_3 auf β-$C_3H_5JO_2$ wird mit PbO gekocht, die Lösung entbleibt und mit Ag_2O neutralisirt. Das gefällte β-dilaktamidsaure Silber zerlegt man mit H_2S. — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. — $Pb(C_6H_{10}NO_4)_2$. Sehr kleine, dünne Täfelchen. — $Ag_2.C_6H_9NO_4$. Fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_6H_{10}NO_4 + AgNO_3 = Ag_2.C_6H_9NO_4.HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle, löslich in Wasser.

4. Amidobuttersäuren $C_4H_9NO_2$.

1. **α-Amidobuttersäure** $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäure mit Ammoniak (SCHNEIDER, *A. Spl.* 2, 71; FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 73). — Blättchen; löslich in 3,5 Thln. kaltem Wasser und in 550 Thln. siedendem Alkohol (SCH.). Schmeckt süfs.

Salze: SCHNEIDER. — $(C_4H_8NO_2)_2Pb + Pb(OH)_2$, in Wasser schwer löslich. — Das Kupfersalz bildet blassblaue Blättchen; es löst sich sehr schwer in heifsem Wasser (HEINTZ, *A.* 198, 65). — $Ag.C_4H_8NO_2$. Kleine Säulen. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Spießige Krystalle. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Nadeln.

Methylamidobuttersäure $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäure mit conc. wässrigem Methylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 188). — Blättchen (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Sublimirt bei stärkerem Erhitzen ohne zu schmelzen.

$C_5H_{11}NO_2.HCl$. Undeutliche Krystalle. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt und entwickelt HCl bei 150°. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, äufserst löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt bei 0° mit $5H_2O$. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Große gelbe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$. Syrup. $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Kleine blaue Krystalle, löslich in Alkohol.

Aethylamidobuttersäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Gleicht der Methylamidobuttersäure, ist nur in Wasser und Alkohol weniger löslich als diese. — $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Undeutliche sehr zerfliefsliche Krystalle. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln. Ziemlich löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **β-Amidobuttersäure** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei zweitägigem Digeriren von 1 Vol. β-Chlorbuttersäureester mit 9 Vol. concentrirtem alkoholischen Ammoniak bei 70—80° entsteht β-Amidobuttersäureamid, das beim Kochen mit Wasser und Blei-

oxydhydrat in NH_3 und β-amidobuttersaures Blei zerfällt (BALBIANO, *B.* 13, 312). — β-Amidobuttersäure krystallisirt in äufserst zerfliefslichen Blättchen.

Amid $C_4H_{10}N_2O = CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO.NH_2$. Syrupöse Flüssigkeit; löst sich reichlich in Wasser und heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether. — $C_4H_{10}N_2O.HCl$. Undeutlich krystallinisch. — $(C_4H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol.

3. α-**Amidoisobuttersäure** $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$ (URECH, *A.* 164, 268). *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetonylharnstoff mit rauchender Salzsäure auf 150—160°. Entsteht in kleiner Menge, neben viel Amidodimethylpropionsäure, beim Kochen von Diacetonaminsulfat (30 g) mit Chromsäuremischung (54 g $K_2Cr_2O_7$, 300 g H_2O, 100 g H_2SO_4) (HEINTZ, *A.* 198, 46); aus salzsaurem Diacetonamin und wässriger Blausäure bei 120°, neben Carbyldiacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 343). — *Darstellung.* Man oxydirt Diacetonamin mit Chromsäure, destillirt die flüchtigen Säuren ab, neutralisirt den Rückstand mit Baryt und kocht ihn dann mit K_2CO_3. Die filtrirte Lösung dampft man ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bleiben Amidoisobuttersäure und K_2SO_4 ungelöst, während Amidodimethylpropionsäure in Lösung geht. Aus dieser Säure stellt man durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat (Kupfersulfat und Barytlösung) das Kupfersalz dar (*A.* 198, 46). — Ziemlich grofse, süfsschmeckende, rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2$. Tief violette Krystallblätter, nicht besonders leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $Ag.C_4H_8NO_2$. Nadeln. — $HCl.C_4H_9NO_2 + 2H_2O$. Kurze Prismen.

5. Säuren $C_5H_{11}NO_2$.

1. α-**Amidoisovaleriansäure** $(CH_3)_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* In der Bauchspeicheldrüse des Ochsen (GORUP, *A.* 98, 15). (Diese Säure ist vielleicht nur isomer mit der synthetisch dargestellten Amidosäure.) — *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Bromisovaleriansäure (oder Bromisobutylameisensäure; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 105) mit conc. NH_3 im Rohr auf 100° (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 200); aus α-Chlorisovaleriansäure und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 326). — Blättchen, aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Salze: FITTIG, CLARK. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$. Schuppen, schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Kugelige Krystallaggregate, in heifsem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. — $HCl.C_5H_{11}NO_2$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_5H_{11}NO_2$. Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylamidoisovaleriansäure $C_6H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Bromisovaleriansäure mit wässriger Methylaminlösung (DUVILLIER, *Bl.* 33, 204). — Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol.

Aethylamidoisovaleriansäure $C_7H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Bromisovaleriansäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Mikroskopische Nadeln. Kaum süfs schmeckend.

2. **Amidodimethylpropionsäure** $NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidoisobuttersäure u. s. w., bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuremischung (HEINTZ, *A.* 198, 51). — *Darstellung.* Siehe Amidoisobuttersäure. — Aus der rohen Säure stellt man das Kupfersalz dar und zerlegt dieses durch H_2S. — Glasglänzende Krystalle (aus Aether-Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp.: 217°. Beginnt bei 180° zu sublimiren. — $C_5H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Schmilzt gegen 120° und liefert beim Erhitzen Salmiak. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Kleine, blaue, monokline Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Körnige Krystalle. — $2Ag.C_5H_{10}NO_2 + AgNO_3 + H_2O$. *Bildung:* Beim Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ und einigen Tropfen NH_3. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem.

Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4 = NH\begin{cases}C.(CH_3)_2.CH_2.CO_2H \\ C.(CH_3)_2.CO_2H\end{cases}$ *Bildung.* Bildet, neben wenig Amidodimethylpropionsäure, das Hauptprodukt der Einwirkung von Chromsäurelösung auf Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 198, 69). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemisch von 20 g Triacetonamin, 35,2 g $K_2Cr_2O_7$, 20 ccm H_2SO_4 und 200 ccm H_2O, kocht die Flüssigkeit mit K_2CO_3, übersättigt das Filtrat schwach mit H_2SO_4 und lässt das meiste K_2SO_4 auskrystallisiren. Den Rückstand versetzt man mit absolutem Alkohol und fällt

Dichlorbromäthan $C_2H_3Cl_2Br$. 1. α-$CH_3.CCl_2Br$. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ (DENZEL, *A.* 195, 199). — Siedep.: 98—99° (i. D.) bei 758 mm; spec. Gew. = 1,752 bei 16°.

2. β-$CH_2Br.CHCl_2$ und 3. γ-$CH_2Cl.CHBrCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Bromäthyl entstehen nach LESCOEUR (*Bl.* 29, 485) drei isomere Körper $C_2H_3Cl_2Br$: 1) Siedep.: 137°; spec. Gew. = 1,88 bei 0°; 2) Siedep.: 151°; spec. Gew. = 1,998 bei 0°; 3) Siedep.: 158—162°; spec. Gew. = 2,113 bei 0°.

Chlortribromäthan $C_2H_2ClBr_3$ = α-$CH_2Br.CClBr_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von Chloräthyl, $CH_3.CClBr_2$ und $CH_2Br.CHBrCl$ (DENZEL, *A.* 195, 197). Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—201° (i. D.) bei 735 mm. Siedet unzersetzt bei 170—171° (bei 335 mm); bei 165—167° (bei 285 mm); spec. Gew. = 2,602 bei 16°. Alkoholisches Kali erzeugt sofort Chlordibromäthylen $CHBr:CBrCl$.

Dichlordibromäthan $C_2H_2Cl_2Br_2$ = α-$CH_2Br.CBrCl_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid (DENZEL). — Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 2,270 bei 16°.

Chlortetrabromäthan C_2HClBr_4 = α-$CHBr_2.CBr_2Cl$. *Bildung.* Beim Bromiren von Chloräthyl (DENZEL); aus gechlortem Acetylen und Brom (WALLACH, *A.* 203, 89). — Krystalle. Schmelzp.: 32—33°. Siedep.: 200—205° bei 285 mm; spec. Gew. = 3,366 bei 16° (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht campherartig. Greift die Schleimhäute der Augen und Nase stark an.

Dichlortribromäthan $C_2HCl_2Br_3$ = α-$CHBr_2.CBrCl_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid (DENZEL). — Siedep.: 215—220°.

Trichlordibromäthan $C_2HCl_3Br_2$ = α-$CHBr_2.CCl_3$ (Trichloräthylidenbromid). *Bildung.* Aus Chloral und PCl_3Br_2 (PATERNÒ, *J.* 1871, 512). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 200°; destillirt unzersetzt bei 93—95° bei 14—15 mm; spec. Gew. = 2,317 bei 0°; = 2,295 bei 19,5°. Giebt mit alkoholischem Kali bei 143—160° siedendes $C_2Cl_3Br_2$ (?).

Chlorbromkohlenstoff $C_2Cl_4Br_2$. 1. Symmetrischer $CCl_2Br.CCl_2Br$. *Bildung.* Aus C_2Cl_4 und Brom im Sonnenlicht (MALAGUTI; BOURGOIN, *Bl.* 24, 114). — Rechtwinklige Tafeln (aus Aether-Alkohol). Zerfällt gegen 200° in Brom und C_2Cl_4, ebenso beim Erhitzen mit Anilin oder beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure.

2. Unsymmetrischer $CCl_3.CClBr_2$. *Bildung.* Aus Acetylenbromid $CHBr_2.CHBr_2$ und Chlor (BOURGOIN, *Bl.* 23, 4); aus Pentachloräthan und Brom bei 200° (PATERNÒ, *J.* 1871, 259). — Rechtwinkelige Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem und in Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Entwickelt bei 185° Chlor. Zerfällt beim Erhitzen mit Anilin in Chlor und $C_2Cl_3Br_2$.

α-**Dichlortetrabromäthan** $CBr_3.CCl_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_2HCl_2Br_3$, aus α-$C_2H_2Cl_2Br_2$ und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; entwickelt bei 175° Brom und schmilzt bei 180° unter lebhafter Zersetzung.

Chlorpentabromäthan C_2ClBr_5. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClBr_3$ und C_2HClBr_4 und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; schmilzt bei 170° unter lebhafter Zersetzung.

Chlorbromäthylen C_2H_2ClBr. 1. Symmetrisches = $CHCl:CHBr$. *Bildung.* Aus Chloräthylenbromid (= β-$CH_2Br.CHClBr$) und alkoholischem Cyankalium (H. MÜLLER, *A. Spl.* 3, 288) oder kalter, alkoholischer Kalilauge (DÜRR, DEMOLE, *B.* 11, 1304). — Siedep.: 55—58°. Geht sehr leicht in eine polymere, feste, unlösliche Modifikation über. Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu einem Gemenge von $CH_2Cl.COBr$ und $CH_2Br.COCl$ (D., D.).

2. Unsymmetrisches = α-$CH_2:CBrCl$. *Bildung.* Aus $CH_3.CBr_2Cl$ oder $CH_2Br.CHBrCl$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 206). — Siedep.: 62—63° bei 750 mm. Wandelt sich rasch in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Modifikation um.

Dichlorbromäthylen C_2HCl_2Br = α-$CHBr:CCl_2$. *Bildung.* Aus $CH_2Br.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208). — Siedep.: 114—116° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,906 bei 16°.

Chlordibromäthylen C_2HClBr_2 = α-$CHBr:CBrCl$. *Bildung.* Aus $CH_2Br.CBr_2Cl$ und alkoholischem Kali (DENZEL). — Siedep.: 141—142° bei 734 mm; spec. Gew. = 2,275 bei 16°.

Dichlordibromäthylen $C_2Cl_2Br_2$ = $CCl_2:CBr_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlorbromkohlenstoff $CCl_3.CClBr_2$ mit Anilin (BOURGOIN, *Bl.* 24, 116); aus Dichlortribromäthan $CHBr_2.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208). — Flüssig; Siedep.: 194 (?). Erstarrt unter 0° krystallinisch. Verbindet sich mit Chlor zu $CCl_3.CBr_2Cl$.

Chlortribromäthylen C_2ClBr_3. *Bildung.* Aus C_2HClBr_4 (DENZEL, *B.* 12, 22[illegible]) — Schmelzp.: 34°; Siedep.: 203—205° bei 734 mm.

Aethylenjodür $C_2H_4J_2 = CH_2J.CH_2J$. *Darstellung.* Ein Brei von Jod und absolutem Alkohol wird unter Schütteln und wiederholtem Zusatz von Jod mit Aethylen ges[illegible] (SEMENOW, *J.* 1864, 483). — Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 81—82° (ARONSTEIN, KRAMP, *B.* 13, 489). Spec. Gew. = 2,07. Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Erwärmen m[illegible] Alkohol auf 70° entsteht $J.C_2H_4.OC_2H_5$ (BAUMSTARK). — $HgCl_2$ bildet in der K[illegible] $C_2H_4.ClJ$ und beim Erwärmen $CH_4.Cl_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1869, 345).

Jodäthylen (Jodvinyl) $C_2H_3J = CH_2:CHJ$. *Bildung.* Aus Aethylenjodür (REGNAULT) oder Aethylidenjodür (GUSTAVSON, *B.* 7, 731) mit alkoholischem Kali. — *Darstellung.* 5 Thle. Aethylidenjodür werden mit der Lösung von 1 Thl. KHO in 50 Th[illegible] Weingeist (90%) gekocht. (Hierbei entweicht viel Acetylen.) Man fällt mit Wasser (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 164). — Siedep.: 56°; spec. Gew. = 2,08 bei 0°.

Symmetrisches Dijodäthylen (Acetylendijodid) $C_2H_2J_2 = CHJ:CHJ$ (SABANEJEW, *A.* 178, 118). Entsteht in zwei isomeren Formen beim Einleiten von Acetylen i[illegible] ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol. Hierbei scheidet sich die gröſste Men[illegible] der festen Modifikation aus. Man fällt das Filtrat mit Wasser und entfernt das [illegible] gelöste feste Jodür durch Abkühlen auf 0° und Absaugen des einige Grade über 0° flüs[illegible] bleibenden Antheils.

Das feste Acetylendijodür krystallisirt in Nadeln, die bei 73° schmelzen. Spec. Gew. = 3,303 bei 21°. Riecht intensiv, charakteristisch. — Das flüssige Dijodür [illegible] einige Grade unter 0° fest. Spec. Gew. = 2,942 bei 21°. Nicht unzersetzt flüchtig [illegible] Wasserdämpfen.

Bei der Einwirkung von ätherischer Jodlösung auf Acetylensilber erhielt BEREND (*A.* 135, 258) ein krystallisirtes, unter theilweiser Zersetzung bei 74° schmelzendes Produkt $C_4H_2J_4$, offenbar Acetylendijodid. Auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung de[illegible] selben entstanden Krystalle $C_4Br_3J_3$ (wahrscheinlicher $C_2H_2Br_2J_2$), die gegen 100° schmelz[illegible] Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Alkohol versetzte ätherische Lösung des Körpers $C_4H_2J_4$ bildeten sich äuſserst leicht zersetzbare Krystalle $C_4H_2J_3(NO_2)$ (wahrscheinlicher $C_2H_3J_2(NO_2)$). Gefunden H = 1,1, ber. = 0,9. — Die Formel $C_2H_2J_2N$[illegible] verlangt H = 0,4). Die Krystalle verloren nach einigen Wochen allen Stickstoff und hinterlieſsen Trijodäthylen C_2HJ_3.

Aethylenchlorojodür $C_2H_4ClJ = CH_2Cl.CH_2J$. *Bildung.* Aus Aethylenjodür und ClJ (SIMPSON, *A.* 125, 101). — *Darstellung.* Aethylen wird in eine wässrige Lösung von Chlorjod geleitet (SIMPSON, *A.* 127, 372). — Siedep.: 140° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519); 14[illegible] (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 189); 137—138° (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 964). Spec. Gew. = 2,151 bei 0° (S.); = 2,16439 bei 0°; = 2,13363 bei 15,3° (gegen Wasser von 0°) (THORPE). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_2H_3Cl; durch Zn und H_2SO_4 in C[illegible] JH und C_2H_4. — Giebt mit feuchtem Silberoxyd bei 160—200° Glykol (SIMPSON, *A. Sp.* 6, 254). Mit Silber erhält man bei 160° Aethylen und Aethylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 242). — Beim Erhitzen mit gesättigtem Jodwasserstoff entstehen C_2H_4 und C_2H_5J (SOROKIN).

Chlorjodäthyliden $C_2H_4ClJ = CH_3.CHClJ$. *Bildung.* Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit Chlorjodlösung; aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (SIMPSON, *Bl.* 31, 411). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. AlJ_3 in 3 Thle CS_2 und fügt allmählich unter Eiskühlung (3 Mol.) Aethylidenchlorid, im gleichen Volumen CS_2 gelöst, hinzu. Das Produkt wird gewaschen, fraktionirt u. s. w. — Flüssig; Siedep.: 117—119°; spec. Gew. = 2,[illegible] bei 19°.

Aethylenbromojodür $C_2H_4BrJ = CH_2Br.CH_2J$. *Bildung.* Aus Bromäthylen C_2H_3Br und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *A.* 155, 213); aus C_2H_4 und wässrigem Bromjod BrJ (SIMPSON, *J.* 1874, 326; vergl. FRIEDEL, *B.* 7, 655; LAGERMARK, *B.* 7, 907; GAGARIN, *Ж.* 6, 203). — *Darstellung.* Etwas mehr als 1 Mol. Jod wird in 1 Mol. Brom (in der 6 fachen Menge Wasser gelöst) eingetragen. Man kühlt und rührt gut um. Die schwarze Lösung wird abgegossen und Aethylen eingeleitet (SIMPSON). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 163°; spec. Gew. = 2,516 bei 29°. In kaltem Alkohol wenig löslich, leicht in siedendem. Zerfällt mit alkoholischem Kali in der Kälte in HBr und C_2H_3Br und beim Erwärmen in HBr, HJ und Acetylen (LAGERMARK, *Ж.* 5, 334). — Silberacetat erzeugt essigsauren Glykol; beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 100° entsteht viel Jodoform.

Aethylidenbromojodür $C_2H_4BrJ = CH_3.CHBrJ$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und HJ in der Kälte (PFAUNDLER, *J.* 1865, 483; REBOUL, *A.* 155, 212). Beim Schütteln von Aethylidenjodür mit schwacher Bromjodlösung (SIMPSON, *Bl.* 31, 412). — *Darstellung*

Jodäthylenchlorobromid C_2H_3ClBrJ. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und ClJ (SIMPSON, 36, 142). — Flüssig; Siedep.: 190—200°.

Fluorboräthylen $C_2H_4.BFl_2$. *Bildung.* Aus Aethylen und BFl_3 (LANDOLPH, *Bl.* 03). — Entwickelt mit Wasser eine bei 10—15° siedende Flüssigkeit (Fluroräthyl?).

Dibromnitroäthylen $C_2HBr_2NO_2 = CH(NO_2):CBr_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten bromhaltiger Luft in eine wässrige Lösung von saurem styphninsaurem Natrium $(NO_2)_3O_2Na$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2046). Das ausgefällte Produkt wird durch then mit wässrigem Alkohol vom beigemengten Brompikrin befreit. — Große, sechse, rhombische Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 112° und zersetzt sich bei 120 25°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit Brom bei 100°. Wird von Zinn und Salzsäure zu Aethylamin reducirt.

Aethylencyanür s. Bernsteinsäure. — **Aethylenrhodanür** s. Rhodanverbindungen.

Aethylennitrit $C_2H_4.(NO_2)_2$. *Bildung.* Man leitet Aethylen in wasserfreien Aether, elchen gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure eintropft (SEMENOW, *J.* 1864, 480). — seitige Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 37,5°. Sublimirt in höherer Temperatur theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Aethylennitrat $C_2H_4.N_2O_6 = (O.NO).CH_2.CH_2.ONO_2$. *Bildung.* Aethylen wird n ein abgekühltes Gemisch von conc. H_2SO_4 und conc. HNO_3 geleitet (KEKULÉ, *B.* 9). — Oel; spec. Gew. = 1,472. Nicht flüchtig; bei der Destillation im Dampfe wird ein großer Theil in Glykol- und Oxalsäure, NO und NHO_2 zersetzt. — Giebt Natronlauge und Natriumamalgam Glykol und NH_3. — Bei der Reduktion tritt aller stoff als NH_3 aus.

Nitrochlorkohlenstoff $C_2Cl_4.(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus C_2Cl_4 und flüssiger Untersäure (aus As_2O_3 und HNO_3 bereitet) bei 110—120° (KOLBE, *B.* 2, 326). — Krysirt aus Alkohol in federähnlichen Krystallen. Riecht wie Chlorpikrin. Unlöslich in er, löslich in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich bei 140°. Mit Wasserdämpfen untzt flüchtig. — Mit mäßig concentrirten alkoholischem Kali entsteht ein krystalli Salz $C_2Cl_3(NO_2)_2.OK$ (HOCH, KOLBE, *J. pr.* [2] 4, 60).

Trichlornitroäthylen $C_2Cl_3(NO_2)$ (?). *Bildung.* C_2Cl_4 wird tropfenweise in ein hltes Gemenge von conc. H_2SO_4 und rauchender Salpetersäure gegossen (HOCH, *J.* 2] 6, 95). — Aeußerst heftig, unangenehm riechendes Oel; scheidet bei — 25° feine ln aus. Zersetzt sich mit Wasser. — Beim Erhitzen mit Brom auf 140—150° entsteht:

Trichlornitroäthylenbromid $C_2Cl_3(NO_2)Br_2$, das krystallisirt und sich bei 120° Abgabe von Brom zerlegt. — Aus $C_2Cl_3(NO_2)$ und flüssiger Untersalpetersäure entn bei 115° federförmige Krystalle: $C_2Cl_3(NO_2)_3$ (?).

ropylen $C_3H_6 = CH_3.CH:CH_2$.

Bildung. Bei der Zersetzung vieler organischer Verbindungen in der Glühhitze.

Chlortribromäthylen C_2ClBr_3. *Bildung.* Aus C_2HClBr_4 (DENZEL, *B.* 12, 2208). — Schmelzp.: 34°; Siedep.: 203—205° bei 734 mm.

Aethylenjodür $C_2H_4J_2 = CH_2J.CH_2J$. *Darstellung.* Ein Brei von Jod und absolutem Alkohol wird unter Schütteln und wiederholtem Zusatz von Jod mit Aethylen gesättigt (SEMENOW, *J.* 1864, 483). — Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 81—82° (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 13, 489). Spec. Gew. = 2,07. Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Erwärmen mit Alkohol auf 70° entsteht $J.C_2H_4.OC_2H_5$ (BAUMSTARK). — $HgCl_2$ bildet in der Kälte $C_2H_4.ClJ$ und beim Erwärmen $C_2H_4.Cl_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1869, 345).

Jodäthylen (Jodvinyl) $C_2H_3J = CH_2:CHJ$. *Bildung.* Aus Aethylenjodür (REGNAULT) oder Aethylidenjodür (GUSTAVSON, *B.* 7, 731) mit alkoholischem Kali. — *Darstellung.* 5 Thle. Aethylidenjodür werden mit der Lösung von 1 Thl. KHO in 50 Thln. Weingeist (90%) gekocht. (Hierbei entweicht viel Acetylen.) Man fällt mit Wasser (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 164). — Siedep.: 56°; spec. Gew. = 2,08 bei 0°.

Symmetrisches Dijodäthylen (Acetylendijodid) $C_2H_2J_2 = CHJ:CHJ$ (SABANEJEW, *A.* 178, 118). Entsteht in zwei isomeren Formen beim Einleiten von Acetylen in ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol. Hierbei scheidet sich die gröſste Menge der festen Modifikation aus. Man fällt das Filtrat mit Wasser und entfernt das noch gelöste feste Jodür durch Abkühlen auf 0° und Absaugen des einige Grade über 0° flüssig bleibenden Antheils.

Das feste Acetylendijodür krystallisirt in Nadeln, die bei 73° schmelzen. Spec. Gew. = 3,303 bei 21°. Riecht intensiv, charakteristisch. — Das flüssige Dijodür wird einige Grade unter 0° fest. Spec. Gew. = 2,942 bei 21°. Nicht unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen.

Bei der Einwirkung von ätherischer Jodlösung auf Acetylensilber erhielt BEREND (*A.* 135, 258) ein krystallisirtes, unter theilweiser Zersetzung bei 74° schmelzendes Produkt $C_4H_2J_4$, offenbar Acetylendijodid. Auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung desselben entstanden Krystalle $C_4Br_2J_2$ (wahrscheinlicher $C_2H_2Br_2J_2$), die gegen 100° schmolzen. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Alkohol versetzte ätherische Lösung des Körpers $C_4H_2J_4$ bildeten sich äuſserst leicht zersetzbare Krystalle $C_4H_2J_3(NO_2)$ (wahrscheinlicher $C_2H_2J_2(NO_2)$). Gefunden H = 1,1, ber. = 0,9. — Die Formel $C_2HJ_2NO_2$ verlangt H = 0,4). Die Krystalle verloren nach einigen Wochen allen Stickstoff und hinterlieſsen Trijodäthylen C_2HJ_3.

Aethylenchlorojodür $C_2H_4ClJ = CH_2Cl.CH_2J$. *Bildung.* Aus Aethylenjodür und ClJ (SIMPSON, *A.* 125, 101). — *Darstellung.* Aethylen wird in eine wässrige Lösung von Chlorjod geleitet (SIMPSON, *A.* 127, 372). — Siedep.: 140° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519); 140,1° (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 189); 137—138° (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 964). Spec. Gew. = 2,151 bei 0° (S.); = 2,16439 bei 0°; = 2,13363 bei 15,3° (gegen Wasser von 0°) (THORPE). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_2H_3Cl; durch Zn und H_2SO_4 in ClH, JH und C_2H_4. — Giebt mit feuchtem Silberoxyd bei 160—200° Glykol (SIMPSON, *A. Spl.* 6, 254). Mit Silber erhält man bei 160° Aethylen und Aethylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 242). — Beim Erhitzen mit gesättigtem Jodwasserstoff entstehen C_2H_4 und $C_2H_4.J_2$ SOROKIN).

Chlorjodäthyliden $C_2H_4ClJ = CH_3.CHClJ$. *Bildung.* Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit Chlorjodlösung; aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (SIMPSON, *Bl.* 31, 411). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. AlJ_3 in 3 Thle CS_2 und fügt allmählich unter Eiskühlung (3 Mol.) Aethylidenchlorid, im gleichen Volumen CS_2 gelöst, hinzu. Das Produkt wird gewaschen, fraktionirt u. s. w. — Flüssig; Siedep.: 117—119°; spec. Gew. = 2,054 bei 19°.

Aethylenbromojodür $C_2H_4BrJ = CH_2Br.CH_2J$. *Bildung.* Aus Bromäthylen C_2H_3Br und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *A.* 155, 213); aus C_2H_4 und wässrigem Bromjod BrJ (SIMPSON, *J.* 1874, 326; vergl. FRIEDEL, *B.* 7, 655; LAGERMARK, *B.* 7, 907; GAGARIN, *Ж.* 6, 203). — *Darstellung.* Etwas mehr als 1 Mol. Jod wird in 1 Mol. Brom (in der 6fachen Menge Wasser gelöst) eingetragen. Man kühlt und rührt gut um. Die schwarze Lösung wird abgegossen und Aethylen eingeleitet (SIMPSON). — Lange Nadeln; Schmelzp.: 28°; Siedep.: 163°; spec. Gew. = 2,516 bei 29°. In kaltem Alkohol wenig löslich, leicht in siedendem. Zerfällt mit alkoholischem Kali in der Kälte in HBr und C_2H_3Br und beim Erwärmen in HBr, HJ und Acetylen (LAGERMARK, *Ж.* 5, 334). — Silberacetat erzeugt essigsauren Glykol; beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 100° entsteht viel Jodoform.

Aethylidenbromojodür $C_2H_4BrJ = CH_3.CHBrJ$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und HJ in der Kälte (PFAUNDLER, *J.* 1865, 483; REBOUL, *A.* 155, 212). Beim Schütteln von Aethylidenjodür mit schwacher Bromjodlösung (SIMPSON, *Bl.* 31, 412). — *Darstellung.*

zwei Isomere $C_3H_4Cl_2$. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird ein amorpher Körper $(C_3H_4O_2)_x$ (Brenztraubensäure-Aldehyd?) gebildet.

3. β-Chlorproylidenchlorid $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropionaldehyd und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 29); aus Akroleïn und HCl(?). — Siedep.: 144 bis 148°; spec. Gew. = 1,37 bei 9,5°. GEUTHER hält den Körper für Trichlorhydrin.

4. $CH_3.CH_2.CCl_3$. Unbekannt.

5. Trichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und PCl_5 (BERTHELOT, LUCA); aus Jodallyl und Chlor (OPPENHEIM, *A.* 133, 383); aus Isopropyljodür und überschüssigem Chlor (LINNEMANN, *A.* 136, 48, vergl. BERTHELOT, *A.* 155, 108), daher auch beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, *A.* 152, 159; BERTHELOT); aus Propylenchlorid und trocknem ClJ bei 160° (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 683). — *Darstellung.* 5 Vol. syrupdickes (auf 170° erhitztes) Glycerin und 4 Vol. Eisessig werden mit Salzsäuregas gesättigt, dann langsam bis 130° destillirt und der Rückstand (rohes Dichlorhydrin) mit Wasser und Soda gewaschen. Man trocknet ihn über $CaCl_2$ und gieſst ihn langsam auf etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 359). — Flüssig; Siedep.: 158° (CARIUS, *A.* 124, 223); spec. Gew. = 1,41 bei 0° (OPPENHEIM), = 1,417 bei 15° (LINNEMANN). Geht beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160° in Glycerin über. (Unterschied von allen übrigen Isomeren.) Silbersalze und Natriumacetat wirken nicht ein. Mit festem Kali entsteht wesentlich α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$, neben etwas β-Epidichlorhydrin. Alkoholisches KHS erzeugt Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man Dichlordiallylamin $(C_3H_4Cl)_2NH$.

Tetrachlorpropan $C_3H_4Cl_4$. 1. Zweifachgechlortes Chloracetol $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 114). *Bildung.* Aus Dichloraceton und PCl_5, neben wenig $C_3H_3Cl_5$; aus Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2$ (aus Butyrchloral) (Siedep.: 78°, S. 318) und HClO (?) (PINNER, *A.* 179, 47). — Flüssig; Siedep.: 153°; spec. Gew. = 1,47 bei 13°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 140° oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°). Natrium erzeugt Allylen C_3H_4.

2. Allylentetrachlorid (?). *Bildung.* Aus Aldehyd und Chlor. Nebenprodukt der Darstellung von Butyrchloral (PINNER, *B.* 10, 1057). — Flüssig; Siedep.: 150°.

3. Aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor (BERTHELOT, *A.* 155, 107). — Flüssig; Siedep.: 161—166°.

4. Aus Isopropyljodür und Chlor (BERTHELOT, *A.* 155, 108). — Campherähnliche Krystalle; Schmelzp.: 145°; Siedep.: 180—190°.

5. Aus Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS, *A.* 76, 283). — Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 1,548.

6. α-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 360). *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin und Chlor. — Flüssig; Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,496 bei 17°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_3Cl_3$. Natrium erzeugt Allylen, neben Propylen; mit alkoholischem Ammoniak erhält man bei 120° die Base $(C_3H_3Cl_2)_2NH$.

7. β-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin und Chlor (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 313). — Siedep.: 171°; spec. Gew. = 1,503 bei 17,5°.

Pentachlorpropan $C_3H_3Cl_5$. 1. Aus Aceton. *Bildung.* Aus (trichloracetonhaltigem?) Dichloraceton und PCl_5 (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 116). — Siedep.: 194°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_2Cl_4$ (Siedep. 165°).

2. Durch Chloriren von α-$C_3H_4Cl_4$ (aus Dichloraceton und PCl_5) oder des daraus dargestellten Trichlorpropylens $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°) entsteht in Prismen krystallisirendes Pentachlorpropan (BORSCHE, FITTIG).

3. Aus Propylenchlorid (CAHOURS). — Siedep.: 220—225°.

Hexachlorpropan $C_3H_2Cl_6$ (CAHOURS). *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. — Siedep.: 240—245°; spec. Gew. = 1,627.

Heptachlorpropan C_3HCl_7 (CAHOURS). *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. — Siedep.: 260°; spec. Gew. = 1,731.

Perchlorpropan C_3Cl_8 (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1296). *Bildung.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und überschüssigem JCl_3 bei 200°; ebenso aus Isobutylchlorür, neben CCl_4. — Blättrige Krystallmasse, in Weingeist, Aether, Ligroïn ungemein löslich. Schmelzp.: 160°; Siedep.: 268—269° bei 734 mm. Zerfällt beim Erhitzen für sich im Rohr auf 300° in CCl_4 und C_2Cl_4 $(C_3Cl_8 = CCl_4 + C_2Cl_4)$. — CAHOURS will aus Propylenchlorid und Chlor ein flüssiges Perchlorpropan dargestellt haben; Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,80.

Monochlorpropylen C_3H_5Cl. 1. α-Chlorpropylen $CH_3.CH:CHCl$. *Bildung.* Entsteht, neben etwas β-Chlorpopylen, beim Behandeln von Propylenchlorid mit alko-

holischem Kali. Rein erhält man es aus Propylidenchlorid $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 462). — Siedep.: 35—36°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 177°) und mit HBr zu $CH_3.CH_2.CHClBr$ (Siedep.: 110°). Alkoholisches Kali erzeugt bei 150° Allylen C_3H_4.

2. β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und alkoholischem Kali, neben α-C_3H_5Cl. Wird rein erhalten aus Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali oder auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aceton. — Siedep.: 23°; spec. Gew. = 0,931 bei 0° (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 357), = 0,918 bei 9° (LINNEMANN). Giebt beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium und mit Kali Allylen $CH_3.C \vdots CH$ (CLAUS, *A.* 191, 53). — Gießt man (4 Mol.) concentrirte Schwefelsäure auf β-C_3H_5Cl und destillirt, sobald beim Erwärmen keine Salzsäure mehr entweicht, mit viel Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM). — Beim Erhitzen von β-C_3H_5Cl mit 10 Vol. Wasser auf 140—180° entsteht ebenfalls Aceton. Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung (LINNEMANN, *A.* 161, 66). — Ein Gemenge von HgO und HClO erzeugt Monochloraceton (LINNEMANN, *A.* 138, 125). — Mit Brom entsteht $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 170°) und mit HJ — $CH_3.CClJ.CH_3$. Chlor erzeugt im Dunkeln ein Substitutionsprodukt $C_3H_4Cl_2$ und im Sonnenlichte ein Additionsprodukt $C_3H_5Cl_3$ (FRIEDEL, SILVA). Verbindet sich mit conc. HBr, schon in der Kälte, zu $CH_3CClBr.CH_3$ (Unterschied und Trennung von α-Chlorpropylen).

3. γ-Chlorpropylen $CH_2Cl.CH:CH_2$ = Allylchlorid (s. Allylalkohol). Unterscheidet sich von seinen Isomeren durch die Leichtigkeit, mit welcher es in doppelten Umsetzungen sein Chloratom auswechselt. Es besitzt auch den höchsten Siedepunkt: 46°. Beide Eigenschaften erklären sich aus dem Zustande, dass im Allylchlorid das Chlor an einem einfach gebundenen Kohlenstoffatome haftet.

Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$. 5 isomere Formen möglich. 1. α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig β-Epidichlorhydrin, aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und festem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323); aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor im Schatten (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1871, 404); aus gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und Wasser im Rohr (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — *Darstellung.* Man trägt etwas mehr als die theoretische Menge festes Aetznatron in Trichlorhydrin ein (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 359). — Flüssig; Siedep.: 94°; spec. Gew. = 1,236 bei 0°, = 1,204 bei 25°. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 205°). — Alkoholisches Kali bildet den Aether $C_3H_4Cl.OC_2H_5$. — Schüttelt man α-Epidichlorhydrin mit 6—7 Thln. H_2SO_4 und destillirt dann mit viel Wasser, so geht Monochloraceton über (HENRY, *B.* 5, 190). — Kaliumacetat und Rhodankalium erzeugen Aether des α-Chlorallylalkohols. — Kocht man α-Epidichlorhydrin mit KCy und absolutem Alkohol und zerlegt das Produkt mit alkoholischem Kali, so entstehen Tricarballylsäure $C_3H_5(CO_2H)_3$ und wenig Oxycrotonsäure $C_4H_6O_3$ (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + 3KCN + 6H_2O = C_6H_7KO_6 + 3NH_3 + 2KCl$ und $C_3H_4Cl_2 + KCN + 2KHO + H_2O = C_4H_5KO_3 + NH_3 + 2KCl$.

2. β-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CH:CHCl$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin und festem Kali; in größerer Menge aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und $POCl_3$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323) oder besser aus Dichlorhydrin und P_2O_5 (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310); aus Akroleïn und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 25). — Flüssig; Siedep.: 106° (FR., S.), 109° (H.); spec. Gew. = 1,250 bei 0°, = 1,218 bei 25° (FR., S.), = 1,233 bei 17,5° (H.). Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$. Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100°. — Alkoholisches Kali erzeugt bei 100° den Aethyläther des β-Chlorallylalkohols $CHCl:CH.CH_2.OC_2H_5$; Kaliumacetat den entsprechenden Essigester $C_3H_4Cl.C_2H_3O_2$ (MARTYNOW, *B.* 8, 1318). — Natrium scheidet symmetrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$ ab.

3. Allylendichlorid $CH_3.CCl:CHCl$. *Bildung.* Aus gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr. Im letzteren Falle neben viel α-Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — Siedep.: 75°. Verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als α-Epidichlorhydrin und kann daher durch Brom von Letzterem getrennt werden. Das Produkt $C_3H_4Cl_2Br_2$ siedet gegen 190°. — Beim Kochen von Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Kalilauge oder von trichlorbuttersaurem Silber mit Wasser tritt ein Allylendichlorid auf, das höchst wahrscheinlich mit dem obigen identisch ist. Siedep.: 78° (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 47; PINNER, *A.* 179, 44). Es verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 188°). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 180° zerfällt es in HCl und Propionsäure (?). Natrium entwickelt Allylen. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung von $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). Bei der Einwirkung von HClO auf dieses Allylendichlorid entsteht $C_3H_4Cl_2O$ (Siedep.: 150—160° = zweifachgechlortes Chloracetol? S. 317).

zwei Isomere [illegible] Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr wird ein [illegible] Körper $(C_3H_4O)_x$ [illegible] gebildet.

3. β-[illegible] $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$. [illegible] Aus [illegible] aldehyd und [illegible] (Z. [illegible]); aus Acrolein und [illegible]. — Siedep. [illegible] 148°; spec. Gew. = [illegible] bei [illegible] [illegible] hält den Körper für Trichlorhydrin.

4. $CH_3.CH_2.CCl_3$. [illegible]

5. Trichlorhydrin [illegible] $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$. [illegible] Aus Dichlorhydrin [illegible] und PCl_5 BERTHELOT [illegible]; aus [illegible] und Chlor (OPPENHEIM [illegible]); aus Isopropyljodür und überschüssigem Chlor (LINNEMANN [illegible]; vergl. BERTHELOT A. 155. [illegible]); daher auch beim Chloriren von Propan [illegible]; BERTHELOT; aus Propylenchlorid und trockenem [illegible] bei [illegible] (FRIEDEL, SILVA, Z. [illegible] 683). — *Darstellung* [illegible] auf [illegible] erhitztes [illegible] und [illegible] Essig werden mit [illegible] gesättigt, dann langsam bis [illegible] destillirt und der Rückstand [illegible] Dichlorhydrin mit Wasser und [illegible] gewaschen. Man trocknet [illegible] über $CaCl_2$ und giesst ihn langsam auf etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 (FITTIG, PFEFFER, A. [illegible]). — Flüssig. Siedep. 158° (CARIUS, A. [illegible]); spec. Gew. = 1.41 bei [illegible] (OPPENHEIM) = [illegible] bei [illegible] (LINNEMANN). [illegible] beim Erhitzen mit [illegible] Th. Wasser auf [illegible] in [illegible] (Unterschied von allen übrigen Isomeren). Silbersalze und Natriumacetat wirken nicht ein. Mit festem Kali entsteht wesentlich α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$, neben etwas β-Epidichlorhydrin. [illegible] KHS erzeugt Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man [illegible] $(C_3H_4Cl)_2NH$.

Tetrachlorpropan $C_3H_4Cl_4$. 1. Zweifach gechlortes [illegible] $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ (BORSCHE, FITTIG, A. [illegible]). *Bildung.* Aus Dichloraceton und PCl_5, neben wenig $C_3H_3Cl_3$; aus [illegible] $C_3H_4Cl_2$; aus [illegible] [illegible] und HClO (?) PINNER, A. [illegible]. — Flüssig. Siedep. [illegible]; spec. Gew. = [illegible] bei [illegible]. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei [illegible] oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_3Cl_3$ (Siedep. [illegible]). Natrium erzeugt Allylen C_3H_4.

2. Allylentetrachlorid [illegible]. *Bildung.* Aus Allylen und Chlor. Nebenprodukt der Darstellung von [illegible] PINNER, B. [illegible]. — Flüssig. Siedep. [illegible]

3. Aus β-Chlorpropylen $CH_2.CCl.CH_3$ und Chlor BERTHELOT A. [illegible]. — Flüssig; Siedep. [illegible]

4. Aus [illegible] und Chlor BERTHELOT A. [illegible]. — Campherähnliche Krystalle; Schmelzp. [illegible]; Siedep. [illegible]

5. Aus Propylenchlorid und Chlor CAHOURS, A. [illegible]. — Siedep. [illegible] spec. Gew. = [illegible]

6. α-Tetrachlorpropan $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ FITTIG, PFEFFER, A. [illegible]. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin und Chlor. — Flüssig. Siedep. [illegible]; spec. Gew. = 1.496 bei 17°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_3Cl_3$. Natrium erzeugt Allylen, neben Propylen. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man bei [illegible] die Base $(C_3H_3Cl_2)_2NH$.

7. β-Tetrachlorpropan $CHCl_2.CHCl.CHCl$[illegible]. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin und Chlor HARTENSTEIN [illegible]. — Siedep. [illegible]; spec. Gew. = [illegible] bei 17.5°.

Pentachlorpropan $C_3H_3Cl_5$. 1. Aus [illegible]. *Bildung.* Aus [illegible] haltigem (?) Dichloraceton und PCl_5 [illegible] FITTIG, A. [illegible]. — Siedep. [illegible] Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und [illegible] Siedep. [illegible]

2. Durch Chloriren [illegible] aus Dichloraceton und PCl_5 [illegible] dargestellten [illegible] entsteht [illegible] krystallisirendes Pentachlorpropan [illegible]

3. Aus [illegible]. — Siedep. [illegible]

Hexachlorpropan [illegible]. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. — Siedep. [illegible]; spec. Gew. = [illegible]

Heptachlorpropan [illegible]. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. — Siedep. [illegible]; spec. Gew. = [illegible]

Perchlorpropan [illegible] KRAFFT, MERZ [illegible]. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und [illegible] CCl_4. — Blättrige Krystallmasse [illegible]. *Schmelzp.* 160°; Siedep. [illegible]. Zerfällt beim Erhitzen für sich im Rohr auf 300° in CCl_4 und [illegible] aus Propylenchlorid und Chlor ein flüssiges Perchlorpropan [illegible] Siedep. [illegible]; spec. Gew. [illegible]

Monochlorpropylen C_3H_5Cl. 1. [illegible] $CH_3.CH:CHCl$. *Bildung.* Entsteht, neben etwas [illegible] beim Behandeln von Propylenchlorid mit alko-

holischem Kali. Rein erhält man es aus Propylidenchlorid $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 462). — Siedep.: 35—36°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 177°) und mit HBr zu $CH_3.CH_2.CHClBr$ (Siedep.: 110°). Alkoholisches Kali erzeugt bei 150° Allylen C_3H_4.

2. β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und alkoholischem Kali, neben α-C_3H_5Cl. Wird rein erhalten aus Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali oder auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aceton. — Siedep.: 23°; spec. Gew. = 0,931 bei 0° (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 357), = 0,918 bei 9° (LINNEMANN). Giebt beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium und mit Kali Allylen $CH_3.C\vdots CH$ (CLAUS, *A.* 191, 53). — Giefst man (4 Mol.) concentrirte Schwefelsäure auf β-C_3H_5Cl und destillirt, sobald beim Erwärmen keine Salzsäure mehr entweicht, mit viel Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM). — Beim Erhitzen von β-C_3H_5Cl mit 10 Vol. Wasser auf 140—180° entsteht ebenfalls Aceton. Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung (LINNEMANN, *A.* 161, 66). — Ein Gemenge von HgO und HClO erzeugt Monochloraceton (LINNEMANN, *A.* 138, 125). — Mit Brom entsteht $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 170°) und mit HJ — $CH_3.CClJ.CH_3$. Chlor erzeugt im Dunkeln ein Substitutionsprodukt $C_3H_4Cl_2$ und im Sonnenlichte ein Additionsprodukt $C_3H_5Cl_3$ (FRIEDEL, SILVA). Verbindet sich mit conc. HBr, schon in der Kälte, zu $CH_3CClBr.CH_3$ (Unterschied und Trennung von α-Chlorpropylen).

3. γ-Chlorpropylen $CH_2Cl.CH:CH_2$ = Allylchlorid (s. Allylalkohol). Unterscheidet sich von seinen Isomeren durch die Leichtigkeit, mit welcher es in doppelten Umsetzungen sein Chloratom auswechselt. Es besitzt auch den höchsten Siedepunkt: 46°. Beide Eigenschaften erklären sich aus dem Zustande, dass im Allylchlorid das Chlor an einem einfach gebundenen Kohlenstoffatome haftet.

Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$. 5 isomere Formen möglich. 1. α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig β-Epidichlorhydrin, aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und festem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323); aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor im Schatten (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1871, 404); aus gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und Wasser im Rohr (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — *Darstellung.* Man trägt etwas mehr als die theoretische Menge festes Aetznatron in Trichlorhydrin ein (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 359). — Flüssig; Siedep.: 94°; spec. Gew. = 1,236 bei 0°, = 1,204 bei 25°. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 205°). — Alkoholisches Kali bildet den Aether $C_3H_4Cl.OC_2H_5$. — Schüttelt man α-Epidichlorhydrin mit 6—7 Thln. H_2SO_4 und destillirt dann mit viel Wasser, so geht Monochloraceton über (HENRY, *B.* 5, 190). — Kaliumacetat und Rhodankalium erzeugen Aether des α-Chlorallylalkohols. — Kocht man α-Epidichlorhydrin mit KCy und absolutem Alkohol und zerlegt das Produkt mit alkoholischem Kali, so entstehen Tricarballylsäure $C_3H_5(CO_2H)_3$ und wenig Oxycrotonsäure $C_4H_6O_3$ (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + 3KCN + 6H_2O = C_6H_7KO_6 + 3NH_3 + 2KCl$ und $C_3H_4Cl_2 + KCN + 2KHO + H_2O = C_4H_5KO_3 + NH_3 + 2KCl$.

2. β-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CH:CHCl$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin und festem Kali; in gröfserer Menge aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und $POCl_3$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323) oder besser aus Dichlorhydrin und P_2O_5 (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310); aus Akroleïn und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 25). — Flüssig; Siedep.: 106° (FR., S.), 109° (H.); spec. Gew. = 1,250 bei 0°, = 1,218 bei 25° (FR., S.), = 1,233 bei 17,5° (H.). Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$. Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100°. — Alkoholisches Kali erzeugt bei 100° den Aethyläther des β-Chlorallylalkohols $CHCl:CH.CH_2.OC_2H_5$; Kaliumacetat den entsprechenden Essigester $C_3H_4Cl.C_2H_3O_2$ (MARTYNOW, *B.* 8, 1318). — Natrium scheidet symmetrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$ ab.

3. Allylendichlorid $CH_3.CCl:CHCl$. *Bildung.* Aus gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr. Im letzteren Falle neben viel α-Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — Siedep.: 75°. Verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als α-Epidichlorhydrin und kann daher durch Brom von Letzterem getrennt werden. Das Produkt $C_3H_4Cl_2Br_2$ siedet gegen 190°. — Beim Kochen von Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Kalilauge oder von trichlorbuttersaurem Silber mit Wasser tritt ein Allylendichlorid auf, das höchst wahrscheinlich mit dem obigen identisch ist. Siedep.: 78° (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 47; PINNER, *A.* 179, 44). Es verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 188°). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 180° zerfällt es in HCl und Propionsäure (?). Natrium entwickelt Allylen. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung von $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). Bei der Einwirkung von HClO auf dieses Allylendichlorid entsteht $C_3H_4Cl_4$ (Siedep.: 150—160° = zweifachgechlortes Chloracetol? S. 317).

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

3. Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Jodallyl $CH_2:CH.CH_2J$ und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 247); aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und PBr_5 (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 76; vgl. HENRY, *A.* 154, 369); aus Bromallyl $C_3H_4.Br$ und Brom. Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, *A.* 136, 63). — *Darstellung.* Man gießt auf 1 Thl. im Kältegemisch befindliches Jodallyl allmählich $1^1/_2$ Thl. Brom und filtrirt nach 24 Stunden vom gefällten Jod ab (WÜRTZ).

Flüssig, erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei 16—17° schmelzen. Siedep.: 219 bis 221° (H.); spec. Gew. = 2,407 bei 10° (H.); = 2,436 bei 23° (W.). Beim Behandeln mit Silberacetat entsteht Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$, mit KCy bildet sich Tricyanhydrin $C_3H_5(CN)_3$. Festes Kali erzeugt zwei isomere Epidibromhydrine $C_3H_4Br_2$; alkoholisches Kali liefert Aethylpropargyläther $C_3H_3O.C_2H_5$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst Dibromallylamin $(C_3H_4Br)_2NH$, und dann Pikolin.

Tetrabrompropan $C_3H_4Br_4$. 1. Allylentetrabromid $CH_3.CBr_2.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 124). — Flüssig; siedet bei 225 bis 230° unter theilweiser Zersetzung. Unter dem Drucke von 1 cm siedet es unzersetzt bei 110—130°; spec. Gew. = 2,94 bei 0°. Mit alkoholischem Kali zerfällt es in HBr und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 190—195°; PINNER) und mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 183—185°; OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719).

2. Symmetrisches Allylentetrabromid $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus symmetrischem Allylen und Brom (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 317). — Dünne Blättchen, in Aether leicht löslich. Schmelzp.: 195°.

3. Tetrabromglycid (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). *Bildung.* Aus Epidichlorhydrin und Brom. — Siedep.: 250—252°; spec. Gew. = 2,64.

4. Dibrompropylenbromid. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *A.* 76, 284). — Siedep.: 226°; spec. Gew. = 2,469.

5. Dreifachgebromtes Isopropylbromid. *Bildung.* Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 64). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Weingeist. Schmelzp.: 69°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230—240°.

Pentabrompropan $C_3H_3Br_5$. *Bildung.* 1. Aus Tribrompropylen $C_3H_3Br_3$ und Brom (PINNER, *A.* 179, 60; vgl. OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719). — Prismen; Schmelzp.: 173°.

2. Tribrompropylenbromid. *Bildung.* Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 2,601.

3. Propargylpentabromid $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Propargylbromid C_3H_3Br und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). — Zähe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,01 bei 10°.

Monobrompropylen C_3H_5Br. 1. α-Brompropylen $CH_3.CH_2:CHBr$. *Bildung.* Entsteht, neben β-C_3H_5Br, beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 479). — *Darstellung.* Man behandelt das Gemenge von α- und β-C_3H_5Br mit sehr conc. HBr 5—6 Tage lang in der Kälte. Das meiste α-C_3H_5Br bleibt unverbunden. Von den gebildeten Bromiden $C_3H_6Br_2$ wird das bei 115—135° siedende, zum größten Theil aus $CH_3.CBr_2.CH_3$ bestehend, in kochendes, alkoholisches Kali getropft. Hierdurch werden die beigemengten isomeren Bromide $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und $CH_3.CH_2.CHBr_2$ zerstört, und es hinterbleibt reines Bromacetol (REBOUL). — Siedep.: 59,5—60° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,428 bei 19,5°. Verbindet sich selbst bei 100° viel langsamer mit HBr als β-C_3H_5Br. Bei anhaltender Einwirkung von HBr entsteht wesentlich Propylenbromid und daneben Propylidenbromid. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200 bis 201°). Giebt mit alkoholischem Kali Allylen.

2. β-Brompropylen (Bromwasserstoffallylen) $CH_3.CBr:CH_2$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, neben α-C_3H_5Br. Aus Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 474). Aus Allylen und conc. HBr (REBOUL). — *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° (REBOUL). — Siedep.: 47—48° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,362 bei 20°; = 1,39 bei 9°. Verbindet sich auch in der Kälte leicht mit HBr zu Bromacetol. Mit Brom entsteht $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200—201°).

3. γ-Brompropylen (Allylbromid) $CH_2:CH.CH_2Br$. Siedep.: 70—71° (siehe Allylalkohol).

Dibrompropylen $C_3H_4Br_2$. 1. α-Epidibromhydrin $CH_2Br.CBr:CH_2$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und festem Kali, neben β-Epidibromhydrin (HENRY, *A.* 154, 371). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium entsteht nur α-$C_3H_4Br_2$ (TOLLENS, *A.* 156. 168). — Siedep.: 140—143°.

2. β-Epidibromhydrin $CH_2Br.CH:CHBr$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230). — Siedep.: 151—152°; spec. Gew. = 2,06 bei 11°.

[illegible]

in Alkohol. [illegible]

[illegible] in der Kälte [illegible] bei 20°. Zerfällt mit alkoholischem Kali [illegible]

Chlordibrompropan $C_3H_5ClBr_2$. [illegible] Bildung. Aus α-Chlorpropylen und Brom [illegible] 167° etc.

2. β-Chlorpropylenbromid [illegible] Aus β-Chlorpropylen und Brom (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 533; [illegible]) [illegible] spec. Gew. = 2,064 bei 0° (FRIEDEL, [illegible]) [illegible] mit alkoholischem Kali [illegible] C_3H_4ClBr und dann Aethylpropargyläther [illegible]

3. Chlorallylbromid (Chlordibromhydrin [illegible]) Aus Chlorallyl $CH_2:CH.CH_2Cl$ und Brom (OPPENHEIM, [illegible]) [illegible] C_3H_5ClO und PBr_5 (REBOUL, *A. Spl.* 1, [illegible]) [illegible] 195° (O.), 195—200° [illegible] spec. Gew. = 2,064 bei 15° (D.). Zerfällt mit [illegible] alkoholischem Kali wird Propargyläther gebildet.

4. Chlordibromhydrin $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$. Bildung. [illegible] (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 476). [illegible]

5. Bromallylchlorobromid [illegible] Bildung. [illegible] in der Kälte (SIMPSON, *Bl.* 31, [illegible]) [illegible]

Chlortribrompropan $C_3H_4ClBr_3$. Bildung. [illegible] (REBOUL, *A. Spl.* 1, 231). [illegible]

[illegible]

ist. Hier wird das Isobutylen zurückgehalten. Das unabsorbirte Gas leitet man in Brom, scheidet β-Butylenbromid durch Fraktioniren ab und zerlegt es mit Natrium (LE BEL, GREENE, *B.* 2[illegible] 306). — Siedep.: +1° bei 741,4 mm (LIEBEN). Spec. Gew. (flüssig) = 0,635 bei —13° (PUCHOT, *Bl.* 30, 188). Erstarrt im Vacuum in einem Kältegemisch von Aether und fester Kohlensäure (LUYNES, *A.* 133, 198). Verbindet sich leicht mit HJ zu secundärem Butyljodür.

Dichlorbutylen $C_4H_6Cl_2 = CH_3.CH:CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und PCl_5 (KEKULÉ, *A.* 162, 98). — Siedep.: 125—127°; spec. Gew. = 1,131 bei 20°. Giebt mit alkoholischem Kali: C_4H_5Cl (Siedep.: 64—65°) und $C_4H_6Cl.OC_2H_5$ (Siedep. 133—13[illegible]).

Butylenbromid $C_4H_8.Br_2 = CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$. Siedep.: 158°. Spec. Gew. = 1,821 (im Mittel) bei 0° (W.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° glatt in $PbBr_2$ und Methyläthylketon (ELTEKOW, *Ж.* 10, 219).

Brombutylen C_4H_7Br. *Bildung.* Beim Kochen von Dibrommethyläthylessigsäure $C_5H_8Br_2O_2$ mit Wasser oder Sodalösung (JAFFÉ, *A.* 135, 300; PAGENSTECHER, *A.* 1[illegible] 126). — Flüssig. Siedep.: 86—88° (i. D.). Färbt sich beim Stehen sehr bald gelb.

3. **γ-Butylen** (Isobutylen, unsymmetrisches Dimethyläthylen) $(CH_3)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Aus tertiärem Butyljodür oder Isobutyljodür und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *A.* 144, 19). Beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) (BUTLEROW). Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine glühende Röhre (WÜRTZ, *A.* 104, 249; BUTLEROW, *A.* 145, 277), neben C_3H_6, C_2H_4. Ebenso aus Ligroïn (Siedep.: 60—90°), neben C_3H_6 (PRUNIER, *J.* 1873, 3[illegible]). Wahrscheinlich entsteht hierbei auch zugleich Pseudobutylen (WÜRTZ giebt für das Bromid $C_4H_8.Br_2$ den Siedep.: 158°, während reines Isobutylenbromid bei 149° siedet). Bei der Elektrolyse von isovaleriansaurem Kalium (KOLBE, *A.* 69, 269). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ entsteht nur wenig Isobutylen und hauptsächlich Pseudobutylen (NEVOLE, *B.* 24, 122). — *Darstellung.* Man erhitzt Isobutylalkohol (5 Thle.) mit Schwefelsäure (5 Thle. H_2SO_4; 1 Thl. H_2O) und Sand (LERMONTOW, *A.* 196, 117). — Man läfst in ein Gemenge von 2 Thln. KHO (4 Thle.; SAYTZEW) und 3 Thle. Weingeist (90%) allmählich 2 Thle. Isobutyljodür einfließen und erwärmt (BUTLEROW, *Z.* 1870, 238). — Gas; wird bei 15—18° unter 2—2½ Atmosphären Druck flüssig. Siedep.: —6° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 236). Riecht unangenehm, leuchtgasartig. Verbindet sich leicht mit HJ zu tertiärem C_4H_9J, und ebenso mit HCl (LE BEL, *Bl.* 28, 462). Ein Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O absorbirt das Butylen vollständig. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasser geht Trimethylcarbinol über. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $C_4H_9ClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und mit CrO_3 daneben noch Aceton (F. und ZEIDLER, *A.* 197, 251).

Chlorid $C_4H_8.Cl_2 = (CH_3)_2.CCl.CH_2Cl$. Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,112 bei 1[illegible]° (KOLBE, *A.* 69, 274).

Pentachlorbutylen $C_4H_3Cl_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol (LIEBEN, *B.* 8, 1017). — Oel; Siedep.: 185—188° bei 460 mm.

Butylenbromid $C_4H_8.Br_2 = (CH_3)_2.CBr.CH_2Br$. Siedep.: 148—149° bei 737 mm; spec. Gew. = 1,798 bei 14° (LINNEMANN, *A.* 162, 36). Beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° wird Isobutylaldehyd gebildet. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° entstehen Isobutylaldehyd und wenig Isobutylenglykol (ELTEKOW, *Ж.* 10, 214). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und

α-Bromisobutylen $C_4H_7Br = (CH_3)_2:C:CHBr$ (Isocrotylbromid) (BUTLEROW, *A.* 1870, 524). Flüssig; Siedep.: 91°. Wird von höchst concentrirtem Kali bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat auf 170° erhitzt entsteht Aethylisocrotyläther $C_4H_7.O.C_2H_5$. Chromsäurelösung oxydirt zu Aceton; feuchtes Silberoxyd erzeugt bei 100° Isobuttersäure. Ammoniak ist ohne Wirkung.

Nitrobutylen $C_4H_7.NO_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Salpetersäure in 1 Thl. Trimethylcarbinol (HAITINGER, *A.* 193, 366). — Man schüttelt das Produkt mit 2—3 Vol. Wasser, hebt die untere, ölige Schicht ab, wäscht sie mit Wasser und destillirt im Wasserdampfstrome oder im Vacuum. — Blassgelbes Oel. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 154—158°, aber unzersetzt im Vacuum. Fast unlöslich im Wasser, leicht löslich in Natronlauge, daraus durch Säuren fällbar. Bei der Reduktion entsteht wesentlich Ammoniak. — Zerfällt beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 100° in Aceton und Nitromethan. $C_4H_7(NO_2) + H_2O = C_3H_6O + CH_3(NO_2)$. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° entstehen NH_3, $NH_2(OH)$, CO_2 … — $Na.C_4H_6NO_2$. Entsteht beim Versetzen von Nitrobutylen mit alkoholischer Natronlauge. — Gelblicher, pulvriger Niederschlag, äufserst löslich in Wasser.

Nitrobutylenbromid $C_4H_7NO_2.Br_2$. *Bildung.* Direkt aus $C_4H_7NO_2$ und Brom. — Oel, siedet unter schwacher Zersetzung.

Butylenderivate verschiedener Abstammung.

Butylenchlorid $C_4H_8.Cl_2 = CH_3.CCl_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methyläthylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* 8, 412). — Flüssig; Siedep.: 95—97°. Giebt mit alkoholischem Kali Chlorbutylen $C_4H_7Cl = CH_2:CCl.C_2H_5$ (?) und Aethylacetylen $C_4H_6 = CH \vdots C.C_2H_5$.

Tetrachlorbutylen $C_4H_4Cl_4$. *Bildung.* Aus Butyrchloral und PCl_5 (JUDSON, *B.* 3, 790). — Siedep.: 200°.

Brombutylen C_4H_7Br. *Bildung.* Aus Butylenbromid (aus Fuselöl bereitet) und alkoholischem Kali (CAVENTOU, *A.* 127, 93). — Siedep.: 82—92°. Verbindet sich mit Brom zu Brombutylenbromid $C_4H_7Br_3$, eine bei 208—215° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche durch alkoholisches Kali in HBr und Dibrombutylen $C_4H_6Br_2$ gespalten wird. Dieses Dibrombutylen $C_4H_6Br_2$ siedet bei 140—150° und verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem Dibrombutylenbromid $C_4H_6Br_4$, das sich bei 200° zersetzt, ohne zu schmelzen.

Dibrombutylenbromid (Butintetrabromide) $C_4H_6Br_4$. *Bildung.* Aus den Butinen C_4H_6 und Brom (s. Butin).

Hexabrombutan $C_4H_4Br_6$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Isobutylbromür und 18 Thln. jodhaltigen Broms bei 150—170° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2245). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen oder Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Aether, CS_2, schwerer in siedendem Alkohole, spärlich in kaltem. Wird von jodhaltigem Brom sehr langsam bei 320—340° angegriffen. Dabei entsteht

Hexabrombutylen $C_4H_2Br_6$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig.

Brombutylen C_4H_7Br (aus Angelikasäure) (JAFFÉ, *A.* 135, 300). *Bildung.* Beim Kochen von dibromvaleriansaurem Kalium (aus Angelikasäure und Brom erhalten) mit Wasser. $C_5H_7Br_2O_2K = C_4H_7Br + CO_2 + KBr$. — Flüssig; siedet bei 97° unter theilweiser Zersetzung.

Crotonylenbromid $C_4H_6.Br_2$. Siedep.: 148—158°.

4. Amylen C_5H_{10}.

Existirt in 5 isomeren Formen. Am leichtesten zugänglich sind die Amylene aus Fuselöl. Da dieses wesentlich aus Isobutylcarbinol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$ besteht, so sollte man erwarten, daſs bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf dasselbe das Amylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ entsteht. Statt dessen erhält man aber eine Gemenge von Trimethyläthylen $(CH_3)_2.C:C(CH_3)H$ und a-Methyläthyläthylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 192; ELTEKOW, *Ж.* 9, 222). Dies rührt vielleicht davon her, daſs im Fuselöl, neben Isobutylcarbinol, der isomere Alkohol $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.OH$ enthalten ist. Jedenfalls bewirkt aber Chlorzink eine Umlagerung. Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ wird auch nur sehr wenig des correspondirenden Isobutylens, sondern wesentlich Pseudobutylen erhalten (NEVOLE). Auch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isoamyljodür verläuft nicht ganz normal. Man erhält hierbei, neben dem zu erwartenden Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$, auch noch das Amylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ (WYSCHNEGRADSKY).

Die Amylene, wie überhaupt Alkylene mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, können dadurch leicht in isomere Formen übergeführt werden, daſs man sie an HJ bindet und aus dieser Verbindung durch Behandeln mit alkoholischem Kali wieder abscheidet. Bei der Anlagerung von HJ geht nämlich das Jod an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom und wird nun wieder HJ entzogen, so wird der Wasserstoff von dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom entnommen (SAYTZEW, *A.* 179, 296). Isopropyläthylen giebt mit HJ das Jodür des Methylisopropylcarbinols: $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$, und dieses zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und Trimethyläthylen (WYSCHNEGRADSKY) $(CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3 = HJ + (CH_3)_2.C:CH.CH_3$.

1. **Normales Amylen** (Propyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Jodallyl und Zinkäthyl (?) (WÜRTZ, *A.* 123, 302; 127, 55; 148, 131). Die Reaktion ist eine complicirte: es entstehen zugleich C_2H_4, C_2H_6, C_5H_{12}, C_9H_{10}, $C_{10}H_{20}$. Das Amylen konnte nicht rein abgeschieden werden. Sein Bromid siedete bei 180°. Es ist daher möglich — obgleich nicht sehr wahrscheinlich — daſs, infolge einer Umlagerung, bei dieser Reaktion nicht das normale Amylen, sondern symmetrisches Methyläthyläthylen $CH_3.CH:CH.C_2H_5$ gebildet wurde. (Aus Jodmethyl, Jodallyl und Natrium entsteht nicht Methylallyl CH_3.

$CH_2.CH:CH_2$, sondern Pseudobutylen $CH_3.CH:CH.CH_3$ (s. oben.) — Aus normalem Amylchlorid mit Kaliumacetat und Eisessig bei 190—200°, neben Amylacetat (SCHORLEMMER, *A.* 161, 269). Aus Fuselöl und $ZnCl_2$, neben Trimethyläthylen und unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 192). — Flüssig; Siedep.: 39—40°. Verbindet sich mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodür (Siedep.: 145°). Löst sich nicht in dem Gemenge von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O (W.). Giebt bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat: Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure (O. und F. ZEIDLER, *A.* 197, 253).

2. **Isopropyläthylen** $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (?) (ELTEKOW, *B.* 10, 1904); aus Isoamyljodür mit alkoholischem Kali, neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 198, *A.* 190, 358; vergl. FLAWITZKY, *A.* 179, 340). — Schüttelt man dieses Gemenge bei 0° mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O), so bleibt Isopropyläthylen ungelöst. (Wie es scheint, verbinden sich alle Alkylene, die ein wasserstofffreies Kohlenstoffatom $\genfrac{}{}{0pt}{}{-C}{-C}\!\!>C:C$ enthalten, leicht mit Schwefelsäure). Oder man leitet in das gemengte Amylen bei —20° Jodwasserstoffgas. Nur das Methyläthyläthylen verbindet sich hierbei mit HJ. — Siedep.: 21,1°—21,3°. Verbindet sich nicht mit HJ bei —20°, wohl aber nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu Methylisopropylcarbinoljodür.

3. **Symmetrisches Methyläthyläthylen** $CH_3.CH:CH.CH_2CH_3$. *Bildung.* Aus dem Jodür des Diäthylcarbinols (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 175, 373; 179, 302) oder Methylpropylcarbinols (WÜRTZ) mit alkoholischem Kali. Bromhydroäthylcrontonsäure $C_6H_{11}BrO_2$ zerfällt durch Soda schon bei 0° in CO_2, HBr und s-Methyläthyläthylen (FITTIG, *A.* 200, 30). Das Amylen aus Chloroform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 245) ist wahrscheinlich Methyläthyläthylen. $3Zn(C_2H_5)_2 + 2CHCl_3 = 2C_5H_{10} + 2C_2H_6 + 3ZnCl_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Diäthylcarbinoljodür, 1 Thl. KHO und $1^1/_2$ Thl. Alkohol. — Siedep.: 36° bei 740,8 mm. Verbindet sich leicht mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodür (Siedep.: 145°(.

Bromid $C_5H_{10}.Br_2$. Siedep.: 178°; spec. Gew. = 1,7087 bei 0°, = 1,6868 bei 14°, gegen Wasser von 0°.

Bromäthylen C_5H_9Br. *Bildung.* Aus Dibromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{10}Br_2O_2$ mit Sodalösung, in der Kälte. $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_5H_9Br + CO_2 + HBr$ (FITTIG, *A.* 200, 36). — Siedep.: 110—112°.

4. **Unsymmetrisches Methyläthyläthylen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3.CH_2}\!\!>C:CH_2$. *Bildung.* Aus Isoamyljodür und alkoholischem Kali, neben Isopropyläthylen. Aus Fuselöl (Isoamylalkohol) und $ZnCl_2$ (WYSCHNEGRADSKY). Aus dem Jodür des aktiven Amylalkohols mit alkoholischem Kali (LE BEL, *Bl.* 25, 546). — Siedep.: 31—32°; spec. Gew. = 0,670 bei 0° (LE BEL). Verbindet sich leicht mit HJ, HCl u. s. w. zu Haloïdäthern des Dimethyläthylcarbinols. Werden Letztere mit alkoholischem Kali zerlegt, so resultirt Trimethyläthylen. Löst sich in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O).

5. **Trimethyläthylen** $(CH_3)_2.C:CH(CH_3)$ (Gewöhnliches Fuselölamylen). *Bildung.* Aus Fuselöl und $ZnCl_2$, neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen. Aus dem Jodür des Dimethyläthylcarbinols (JERMOLAJEW, *Z.* 1871. 275) oder des Methylisopropylcarbinols (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 365) mit alkoholischem Kali. Aus Aethylisoamyläther und P_2O_5 (FLAWITZKY, *A.* 169, 206). — *Darstellung des rohen Fuselölamylens.* $1^1/_2$ Thl. grob gepulvertes, vorher geschmolzenes $ZnCl_2$ werden mit 1 Thl. Fuselöl übergossen und unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann destillirt man aus dem Sandbade (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 301). Hierbei entstehen gleichzeitig die Hydrüre C_5H_{12} bis $C_{10}H_{22}$ und die Alkylene C_5H_{10} bis $C_{10}H_{20}$. — Siedep.: 36—38°; spec. Gew. = 0,6783 bei 0° (LE BEL, *Bl.* 25, 547). Geht durch $ZnCl_2$ oder concentrirte Schwefelsäure leicht in polymere Formen über und ebenso durch BFl_3 (LANDOLPH, *B.* 12, 1584). Verbindet sich mit HJ u. s. w. zu Aethern des Dimethyläthylcarbinols. Ein Gemenge von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O löst das Amylen. Wird die Lösung mit Natron neutralisirt und destillirt, so geht Dimethyläthylcarbinol über (OSSIPOW, *B.* 8, 1240).

Das **Bromid** $C_5H_{10}.Br_2$ zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° glatt in $PbBr_2$ und Methylisopropylketon infolge der leichten Zersetzung des zunächst gebildeten Amylenglykols (ELTEKOW, *Ж.* 10, 215).

Amylene verschiedener Abstammung. 1. Aus gechlortem Isoamylchlorid $C_5H_{10}Cl.Cl$ und Natrium (BUFF, *A.* 148, 349). — Siedep.: 28—30°; spec. Gew. = 0,679 bei 0°. Ist vielleicht unsymmetrisches Methyläthyläthylen.

2. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 229). — Siedep.: 34,5—35,6°.

3. Aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 7). — Siedep.: 35—37°.

4. Bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn (Elsass) wird ein Gemenge zweier Amylene erhalten. Das eine derselben verbindet sich bereits in der Kälte mit HCl und bildet Dimethyläthylcarbinolchlorid und ist demnach $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$ oder $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2$. Das andere verbindet sich erst in der Hitze (Salzsäuregas wird durch das Amylen und dann durch ein auf 180° erhitztes Schlangenrohr geleitet) mit HCl zu Methylpropylcarbinolchlorid und ist also $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_3$ oder $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (LEBEL, *Bl.* 17, 3; 18, 166).

ZEIDLER (*A.* 186, 245) untersuchte das Verhalten des Amylens gegen Oxydationsmittel. Es wurde Amylen: a) aus Fuselöl und $ZnCl_2$, b) aus Jodamyl und Kali und c) aus Aethylamyläther und P_2O_5 benutzt. Die Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge von Isomeren, wie es bei den angeführten Reaktionen erhalten wird. Kaliumhypermanganat erzeugt in alkalischer Lösung mit a- oder b-Amylen: CO_2, Ameisen-, Essig- und Bernsteinsäure; mit c-Amylen: CO_2, Essig- und Oxalsäure. In saurer Lösung entstand aus a-C_5H_{10} oder b-C_5H_{10}: Essig-, Propion-, Butter- und Oxalsäure. Chromsäuregemisch oxydirt a oder b-Amylen zu CO, CO_2, Essig-, Propion- und Buttersäure, c-Amylen zu CO_2, Ameisen- und Propionsäure.

Verbindungen des Amylens. Zu den nachfolgenden Derivaten diente meistens ein aus Fuselöl und $ZnCl_2$ bereitetes und also gemischtes Amylen. Es ist daher unentschieden von welchem Amylen sie abstammen. In der Mehrzahl der Fälle hat man es gewiss mit einem Gemenge isomerer Körper zu thun.

Amylen und Nitrosylchlorid NOCl verbinden sich direkt. Die Verbindung $C_5H_{10}NOCl$ krystallisirt und geht bei der Reduktion in Amylamin $C_5H_{11}.NH_2$ über (TÖNNIES, *B.* 12, 169).

Amylen-Kaliumplatinchlorür $C_5H_{10}.PtCl_2.KCl + H_2O$ (BIRNBAUM, *A.* 145, 73). *Bildung.* Durch Kochen von Isoamylalkohol (Fuselöl) mit $PtCl_4$ und Fällen mit Chlorkaliumlösung. — Gelbe Blättchen, in Wasser ungemein leicht löslich.

Amylenchlorid $C_5H_{10}.Cl_2$ (BAUER, *Z.* 1866, 380 und 667). Chlor verbindet sich bei —17° direkt mit Amylen zu $C_5H_{10}Cl_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt aber daneben noch Substitution ein, und bei Kochhitze werden zugleich C_5H_9Cl, $C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$ gebildet. — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,2219 bei 0°. Entsteht auch aus Amylen und PCl_5. Spec. Gew. = 1,058 bei 9° (GUTHRIE, *A.* 121, 115).

Chloramylen C_5H_9Cl. Siedep.: 90—95°; spec. Gew. = 0,9992 bei 0°.

Trichlorpentan $C_5H_9Cl_3$. Campherähnliche Krystalle.

Tetrachlorpentan $C_5H_8Cl_4$. Flüssig; Siedep.: 230—240°; spec. Gew. = 1,4292 bei 0°.

Isomere Amylenchloride $C_5H_{10}Cl_2$. 1. Isoamylidenchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_5 (EBERSBACH, *A.* 106, 265). — Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,05 bei 24°. Giebt mit Aetzkali Chloramylen $C_5H_9Cl = (CH_3)_2.CH.CH:CHCl$ (Siedep.: 85—87°) und dann Isopropylacetylen C_5H_8 (BRUYLANTS, *B.* 8, 413).

2. $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Aus Methylpropylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl, Chloramylen $C_5H_9Cl = CH_2:CCl.CH_2.CH_2.CH_3$ und Propylacetylen C_5H_8 (Siedep.: 48—49°). Das Chloramylen siedet bei 95—97°; spec. Gew. = 0,872 bei 5,1°.

3. Gechlortes Isoamylchlorid. *Bildung.* Beim Chloriren von Isoamylchlorid (BUFF, *A.* 148, 350). — Siedep.: 155—160°; spec. Gew. = 1,194 bei 0°. Entwickelt mit Natrium Amylen (Siedep.: 28—30°). — Neben dem gechlorten Amylchlorid bildet sich ein Trichlorpentan $C_5H_9Cl_3$. Siedep.: 185—190°; spec. Gew. = 1,33 bei 13°.

4. Valerylendihydrochlorid $C_5H_8.2HCl$ (REBOUL, *Z.* 1867, 173). *Bildung.* Aus Valerylen und rauchender Salzsäure bei 100°. — Siedep.: 150—152°. Daneben entsteht Valerylenmonohydrochlorid $C_5H_9Cl = C_5H_8.HCl$. Siedep.: 100°.

Beim Chloriren von Pentan entsteht **Tetrachlorpentan** $C_5H_8Cl_4$, das bei 240° unter theilweiser Zersetzung siedet und mit alkoholischem Kali in HCl und **Trichloramylen** $C_5H_7Cl_3$ (Siedep.: 200°) zerfällt (BAUER, *J.* 1860, 405).

Hexylchloral $C_6H_9Cl_3O$ zerfällt durch starke Alkalien in Ameisensäure, HCl und **Dichloramylen.** $C_6H_9Cl_3O + 2NaOH = C_5H_8Cl_2 + CHO_2Na + NaCl + H_2O$ (PINNER, *A.* 179, 35; *B.* 10, 1052). — Siedep.: 146°. Verbindet sich mit Brom zu $C_5H_8Cl_2Br_2$ (Siedep.: 230—240°).

Amylenchlorosulfid (GUTHRIE, *A.* 113, 270) $(C_5H_{10}.ClS)_2$. *Bildung.* Aus Amylen und ClS. — Hellgelbe dicke Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,149 bei 12°. Löslich in Al-

kohol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung, aber mit alkoholischem Kali oder Ammoniak entsteht beim Erwärmen unter 100° Disulfamylenoxydhydrat $C_{10}H_{22}S_2O_2.C_{10}H_{20}S_2Cl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = C_{10}H_{22}S_2O_2 + 2NH_4Cl$. Dies ist eine orangegelbe, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,049 bei 8°. — Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit PbO entsteht Disulfamylenoxyd $C_{10}H_{20}S_2O$, eine farblose, widerlich riechende, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,054 bei 13°. Ebenso wirkt Natriumalkoholat. — Beim Destilliren über Aetzkali gehen Amylen und Fusyldisulfid $C_{10}H_{18}S_2$ über; eine bei 112° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 0,880 bei 13°. — Beim Kochen von Amylenchlorosulfid mit Alkohol und Zink bildet sich Amylensulfid $(C_5H_{10}S)_2$. — Durch Digeriren der alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit KCN oder KSCN entstehen Amylendithiocyanid $(C_5H_{10}CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,07 bei 13°), resp. Amylendithiodithiocyanid $(C_5H_{10}S.CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,16 bei 13°). — Zinkäthyl wirkt auf die ätherische Lösung des Chlorsulfids ein unter Bildung von $C_{14}H_{30}S_2 = (C_5H_{10}.C_2H_5.S)_2$, eine bei 240—250° siedende Flüssigkeit. — Beim Erwärmen des Chlorosulfids mit concentrirter Salpetersäure destillirt eine schwere grüne, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über Nitroxamylen-Nitroxysulfid $C_{10}H_{18}(NO_2)_2$ (GUTHRIE, *A.* 121, 112). — Leitet man Chlorgas in Amylensulfochlorid, so entsteht Tetrachloramylenchlorosulfid $C_{10}H_{14}Cl_8S_2 = (C_5H_7Cl_4)_2S_2$, eine hellgelbe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,406 bei 16° (GUTHRIE, *A.* 116, 244).

Amylendichlorosulfid $C_5H_{10}Cl_2S$. *Bildung.* Aus Amylen mit SCl_2 bei 0° (GUTHRIE, *A.* 113, 272). — Nicht flüchtiges Oel; spec. Gew. = 1,138 bei 14°.

Amylenbromid $C_5H_{10}.Br_2$. Das Bromid des Fuselölamylens siedet bei 170—180° unter geringer Zersetzung. Es zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Bromamylen C_5H_9Br, das bei 100—110° siedet und sich mit Chlor und Brom zu krystallisirten Körpern $C_5H_9BrCl_2$ und $C_5H_9Br_3$ verbindet (BAUER, *A.* 120, 167). — Alkoholisches Kali bildet mit C_5H_9Br bei 150° Aethylvaleryläther $C_5H_9.OC_2H_5$ (ELTEKOW). — Amylenbromid zerfällt bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser in HBr und Amylenoxyd $C_5H_{10}.O$ (NIEDERIST, *A.* 196, 360). — Silberacetat wirkt auf $C_5H_9Br_3$ und erzeugt den Essigester des Bromamylenglykols $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$ (BAUER, *J.* 1861, 664). — Mit alkoholischem Kali erhält man aus dem Bromid des Bromamylens $C_5H_9Br_3$, Dibromamylen $C_5H_8Br_2$ und Aethylbromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (REBOUL, *A.* 133, 56).

Isomere des Amylenbromids. 1. $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr_2$. Aus Isovaleraldehyd und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* 8, 406). — Siedep.: 170—180°. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromamylen $(CH_3)_2.CH.CH:CHBr$ (Siedep.: 110—111°). Letzteres geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr in Isopropylacetylen C_5H_8 über.

2. $CH_3.CBr_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Aus Methylpropylketon und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS). — Zerfällt bei der Destillation vollständig in HBr und das Bromamylen $CH_3:CBr.CH_2.CH_2.CH_3$ (Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,10 bei 5,1°).

3. Derivate des Valerylens. Valerylen C_5H_8 verbindet sich beim Schütteln mit conc. HBr zu Monohydrobromid $C_5H_9Br = C_5H_8.HBr$ und Dihydrobromid $C_5H_{10}Br_2 = C_5H_8.2HBr$. Ersteres siedet bei 115° und bildet mit Brom ein flüssiges Tribrompentan $C_5H_9Br_3$. — Das Dihydrobromid siedet gegen 180° (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — In einem Kältegemisch verbindet sich Valerylen mit Brom zu Dibromid $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: 166—172°; 170—175°; REBOUL, *A.* 135, 372) und Tetrabromid $C_5H_8Br_4$ (nicht flüchtig, bleibt bei —10° flüssig). Operirt man mit Brom und Valerylen im Sonnenlichte, so entsteht zugleich eine kleine Menge α-Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$, das in rhombischen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen schmilzt. Aus Valerylenbromid und Brom entsteht, im Sonnenlichte, ein isomeres Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$, das beim Erhitzen sublimirt ohne zu schmelzen (REBOUL, *A.* 132, 119). — Valerylendibromid wird durch alkoholisches Kali gespalten in Valylen C_5H_6, Bromvalerylen C_5H_7Br und $C_5H_7Br.OC_2H_5$ (REBOUL, *A.* 135, 372).

Hexabrompentan $C_5H_6.Br_6$. *Bildung.* Aus Valylen und Brom. — Krystallisirt.

4. Derivate des Propylacetylens (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). Propylacetylen $CH_3.CH_2.CH_2.C \vdots CH$ verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid $C_5H_8Br_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CBr:CHBr$ — Siedep.: 190°, und dann zu Tetrabromid $C_5H_8Br_4 = CH_3.CH_2.CH_2.CBr_2.CHBr_2$ — Siedep.: 275°. Bleibt bei —15° flüssig.

5. Derivate des Isopropylacetylens (BRUYLANTS). Dibromid $C_5H_8Br_2 = (CH_3)_2.CH.CBr:CHBr$. Siedet unter starker Zersetzung bei 175°. — Tetrabromid $C_5H_8B_4 = (CH_3)_2CH.CBr_2.CHBr_2$. Siedep.: 275°.

Jodamylen C_5H_9J. Jodwasserstoffvalerylen $C_5H_8.HJ$. *Bildung.* Aus Valerylen und rauchender Jodwasserstoffsäure (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — Siedep.: 140—142°.

Amylennitrit $C_5H_{10}(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Amylen und rauchender Salpetersäure (GUTHRIE, *A.* 116, 248) oder Untersalpetersäure (GUTHRIE, *A.* 119, 84). — Krystallisirt in kleinen quadratischen und rektangulären Tafeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei 95°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen salpetrige Säure und salpetersaues Amyl. — Alkoholisches Cyankalium bildet KNO_2 und eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_5H_{10}(CN)_2 + 2^1/_2 H_2O$ (GUTHRIE, *A.* 119, 116). — Mit Zinn und Salzsäure tritt aller Stickstoff als Ammoniak aus.

5. Hexylen C_6H_{12}. 13 isomere Formen möglich.

1. *α*- **oder Normalhexylen** (Butyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus normalem Hexylchlorid und alkoholischem Kali (MORGAN, *A.* 177, 305; SCHORLEMMER, *A.* 199, 141). — Verbindet sich mit rauchender Salzsäure erst bei 100° zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122—124°).

Wahrscheinlich ist auch das in folgenden Reaktionen gebildete Hexylen Normal-Hexylen: aus zweifach-jodwasserstoffsaurem Diallyl und Zinnnatrium (WÜRTZ, *A.* 132, 306); bei der trocknen Destillation von Bogheadkohle (WILLIAMS, *A.* 108, 384); aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 8).

2. *β*-**Hexylen** (s-Methylpropyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$ (HECHT, STRAUSS, *A.* 172, 62). *Bildung.* Aus secundärem Hexyljodür (aus Mannit) (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 141) oder secundärem Hexylchlorid (aus Petroleum) (MORGAN, *A.* 177, 305; CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 525) und alkoholischem Kali. — Siedep.: 67° bei 737,9 mm; spec. Gew. = 0,6997 bei 0° (H., S.). Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure oxydirt (HECHT, *B.* 11, 1152). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 116—118°; MORGAN. — SCHORLEMMER (*A.* 199, 141) erhielt auf diese Weise Hexylchlorid vom Siedep.: 124—125°). Verbindet sich mit HJ zu sekundärem Hexyljodür (Siedep.: 167—168°). Löst sich in einem kalten Gemisch von 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. H_2O; aus dieser Lösung wird durch Wasser sekundärer Hexylalkohol gefällt.

Bromid $C_6H_{12}.Br_2$ Siedep.: 195—197° bei 739,5 mm; spec. Gew. = 1,6058 bei 0°, = 1,5809 bei 19° gegen Wasser von 0° (HECHT, STRAUSS). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Bromhexylen $C_6H_{11}Br$. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (43,5 g H_2SO_4 und Wasser bis zu 200 ccm) entsteht Hexylenglykol (HECHT, *B.* 11, 1423); beim Kochen mit dem Chromsäuregemisch: CO_2, Essigsäure, Buttersäure und $C_6H_{11}Br_3$.

Bromhexylen $C_6H_{11}Br = CH_3.(CH_2)_3.CBr:CH_2$ (?). Siedep.: 138—141° bei 738,5 mm; spec. Gew. = 1,2205 bei 0°, = 1,2025 bei 15° (H_2O von 0° = 1). Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° in Hexoylen C_6H_{10} über. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt (HECHT). Verbindet sich mit Brom zu Bromhexylenbromid $C_6H_{11}Br_3$, das im Vacuum bei 125—135° siedet (CAVENTOU, *A.* 135, 125; REBOUL, TRUCHOT, 144, 246).

Derivate des secundären Hexyljodürs. 1. Hexabromhexan $C_6H_8Br_6$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_4Br_8$, beim Erhitzen von secundärem Hexyljodür (aus Mannit) mit überschüssigem Brom auf 120—130° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2250). — Nadeln. Schmelzp.: 152°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

2. Octobromhexan $C_6H_6Br_8$. *Bildung.* Siehe Hexabromhexan. — Säulen, zu Drusen vereinigt. Schmelzp.: 135°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol. (Vergl. S. 329.)

3. Octobromhexylen $C_6H_4Br_8$. *Bildung.* Siehe Hexabromhexan. — Rhomboëder. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in heifsem Benzol.

3. **Hexylene aus Erdpech.** Behandelt man rohes gechlortes Hexan mit alkoholischem Kali, so entstehen die beiden oben beschriebenen (*α*- und *β*-)Hexylene, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Salzsäure trennen lassen. Genau ebenso verhält sich das Gemenge von Hexylenen, welches bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn gewonnen wird (LE BEL, *Bl.* 18, 167). Das in der Kälte mit HCl verbindbare Hexylen liefert ein Chlorid vom Siedep.: 115—117°, das andere ein Chlorid vom Siedep.: 122—124°.

4. **Aus Methyldiäthylcarbinoljodür** mit alkoholischem Kali (TSCHAIKOWSKY, *J.* 1872, 350) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3.CH_2}\!\!>C:CH.CH_3$. Siedep.: 69,5—71° bei 760 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,712 bei 0°, = 0,698 bei 19° (JAWEIN, *A.* 195, 259). Verbindet sich mit HJ zu

dem ursprünglichen Jodür. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Ketone ($CH_3.CO.C_2H_5$?).

5. **Aus Pinakolinalkohol** (Pseudobutyläthylen) $(CH_3)_3.C.CH:CH_2$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339). *Bildung.* Aus Pinakolinjodür und Silberacetat oder bei der Destillation des Jodürs mit Wasser. — Siedep.: 70°. Bildet mit Brom ein krystallisirtes Bromid $C_6H_{12}.Br_2$. Verbindet sich in der Kälte mit HJ (zu Pinakolinjodür?).

Jodhexylen $C_6H_{11}J$ entsteht beim Erhitzen von Pinakonhydrat mit HJ auf 100° neben Pinakolin. — Siedep.: 142—145°. Geht mit Zn und HCl in Hexylen über. — Brom giebt einen krystallisirten Körper $C_6H_{10}Br_4$ (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699).

6. **Tetramethyläthylen** $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Trimethyläthylen C_5H_{10}, Jodmethyl und Bleioxyd bei 210—215°, neben etwas C_7H_{14} (ELTEKOW, *Ж.* 10, 86); aus Dimethylisopropylcarbinoljodür und alkoholischem Kali (PAWLOW, *Ж.* 10, 287; *A.* 196, 124). — Siedep.: 73°; spec. Gew. = 0,712 bei 0° (P.). Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung in der Kälte nur Aceton (P.) und daneben Essigsäure und etwas Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ (BUTLEROW, *Ж.* 11, 219). Beim Auflösen in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° und darauf folgendem Erhitzen auf 60° entsteht Dihexylen.

Bromid $C_6H_{12}.Br_2$. Lange Nadeln (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 140° (P.). Zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° in $PbBr_2$ und Pinakolin $CH_3.CO.C(CH_3)_3$ (ELTEKOW, *Ж.* 10, 220).

7. **Dimethyläthyläthylen** $(CH_3)_2.C:CH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Jodür des Dimethylpropylcarbinols und alkoholischem Kali (JAWEIN, *A.* 195, 255). — Siedep.: 65 bis 67° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,702 bei 0°, = 0,687 bei 19°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Aceton, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Giebt mit HJ ein bei 142° siedendes Jodür, welches mit Ag_2O wieder Dimethylpropylcarbinol liefert.

8. **Hexylen aus Fuselöl und** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *A.* 128, 228). — Siedep.: 60—70°. Derivate: $C_6H_{12}.HJ$ (Siedep.: 130—150°); $C_6H_{12}.H_2O$ (Siedep.: 130°); $C_6H_{12}.Br_2$ (Siedep.: 190—200°).

9. **Aus Propylen** (**Dipropylen**). *Bildung.* Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). — Siedep.: 70—80°.

10. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran.** — Siedep.: 64—65°; spec. Gew. = 0,6938 bei 0° (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 228).

11. **Hexahydrobenzol.** Siehe Benzol C_6H_6.

Isomere Hexylenderivate. Hexylenchlorid $C_6H_{12}Cl_2$. 1. $(CH_3)_2.CCl.CCl(CH_3)_2$. Aus Pinakon und $POCl_3$. — Krystalle; Schmelzp.: 160° (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 35).

2. Zweifach gechlortes Diisopropyl $C_6H_{12}Cl_2$. Krystalle, Schmelzp.: 160° (SCHORLEMMER, *A.* 144, 187).

3. Diallyldihydrochlorid $C_6H_{12}Cl_2 = CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. Entsteht neben Diallylmonohydrochlorid $C_6H_{10}.HCl$ (Siedep.: 130—140°) aus Diallyl und conc. HCl. — Siedep.: 170—180° (WÜRTZ, *J.* 1864, 512).

4. Zweifach gechlortes (Petroleum-)Hexan $C_6H_{12}Cl_2$. Siedep.: 180—184°. Durch weiteres Chloriren entstehen $C_6H_{11}Cl_3$ (Siedep.: 215—218°) und $C_6H_8Cl_6$ (Siedep.: 285—290°) (siehe S. 108).

Chlorhexylen $C_6H_{11}Cl$. 1. Chlorid des Dimethylallylcarbinols $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CH:CH_2$. — Siedep.: 109—114°.

2. Diallylhydrochlorid $C_6H_{11}Cl = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. Siedep.: 130 bis 140° (s. Diallyldihydrochlorid).

Dichlorhexylen $C_6H_{10}Cl_2$. 1. $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. Aus Allylaceton $CH_3.CO.CH_2.(C_3H_5)$ und PCl_5 (HENRY, *J.* 1878, 381). — Siedet bei 150° unter theilweiser Zersetzung.

2. Chlorid aus Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und PCl_5.

Hexylidenbromid (?) $C_6H_{12}Br_2 = C_6H_{11}Br.Br$ (?). *Bildung.* Durch Behandeln von (rohem) Petroleumhexan mit Brom (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 293). — Siedep.: 210—212°.

Tetrabromhexan $C_6H_{10}Br_4$. 1. Diallyltetrabromid $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Diallyl und Brom. — Campherartig riechende, vierseitige Säulen. Schmelzp.: 63° (TOLLENS, WAGNER, *B.* 6, 589). Giebt bei der Destillation mit überschüssigem, festen Kali Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ und dann Dipropargyl C_6H_6.

2. Aus Jodhexylen $C_6H_{11}J$ und Brom (S. 330). — Krystalle; Schmelzp.: 142° (BOUCHARDAT).

3. Hexoylentetrabromid $C_6H_{10}Br_4$. *Bildung.* Aus Mannithexoylen C_6H_{10} und Brom (HECHT, *B.* 11, 1054).

4. Hexoylentetrabromid. *Bildung.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Bogheadkohle) und Brom (SCHORLEMMER, *A.* 139, 250). — Nadeln; Schmelzp.: 112°; Siedep.: 318° (cor.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Hexabromhexan $C_6H_8Br_6$. 1. (Dibromdiallylbromid) $(C_3H_4Br)_2.Br_4$. *Bildung.* Aus Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ (Siedep.: 210°) und Brom. — Blättchen; Schmelzp.: 76 bis 77° (HENRY, *B.* 7, 23).

2. $C_6H_8Br_6$. *Bildung.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, *J.* 1878, 380).

3. Aus sekundärem Hexyljodür (S. 329).

Octobromhexan $C_6H_6Br_8$. 1. Dipropargyloctobromid.

2. Aus sekundärem Hexyljodür (S. 329).

3. Bei anhaltendem Bromiren von Hexan entstehen: $C_6H_8Br_6$ und $C_6H_6Br_8$ (WAHL, *B.* 10, 1234).

Chlortetrabromhexan $C_6H_9Cl.Br_4$. *Bildung.* Aus Chlordiallylen und Brom (HENRY, *J.* 1878, 380).

Bromsubstitutionsprodukte der Hexylene. Hexoylenbromid $C_6H_{10}Br_2$. *Bildung.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Mannithexylen) und Brom (HECHT, *B.* 11, 1054). — Flüssig; spec. Gew. = 1,6977 bei 0°; = 1,5543 bei 100° (gegen Wasser von 100°). Fängt bei 130° an sich zu zersetzen.

Diallylentetrabromid $C_6H_8Br_4$. *Bildung.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, *J.* 1878, 380).

Octobromhexylen $C_6H_4Br_8$ (siehe S. 329).

Hexylenjodid $C_6H_{12}J_2$. Diallyldihydrojodid $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Diallyl mit conc. HJ auf 100° (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129). — Flüssig; spec. Gew. = 2,024 bei 0°; nicht unzersetzt flüchtig. Bildet beim Erhitzen mit Zinnnatrium Einfachjodwasserstoffdiallyl, Hexylen und $C_{12}H_{22}$ (Siedep.: 190—200°). Mit Silberacetat entstehen Diallylacetat, Diallylacetohydrat und Diallyldiacetat. Mit feuchtem Silberoxyd erhält man Diallyl, Diallylhydrat, Diallyläther und Hexylenoxyd.

Tetrajodhexan $C_6H_{10}J_4$. Diallyltetrajodür $CH_2J.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_2J$. *Bildung.* Aus Diallyl und Jod (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 363). — Krystalle; Schmelzp.: über 100°.

Jodhexylen $C_6H_{11}J$. 1. Aus Pinakon und HJ (S. 330). — Siedep.: 142—145°.

2. Diallylhydrojodid $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH.CH_2$. *Bildung.* Aus Diallyl und conc. HJ neben dem Dihydrojodid; aus dem Dihydrojodid und Zinnnatrium (WÜRTZ). — Siedep.: 164—165°; spec. Gew. = 1,497 bei 0°. Zerfällt mit feuchtem Silberoxyd in AgJ, Diallyl, Hexylen, Diallylhydrat $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 130—140°) und Diallyläther $C_{12}H_{22}O$ [= $(C_6H_{11})_2O$?] (Siedep.: 180°).

Tetranitrohexan $C_6H_{10}(NO_2)_4$. Diallyltetranitrit. *Bildung.* Aus Diallyl und NO_2 (HENRY, *B.* 2, 279). — Krystalle.

6. Heptylen C_7H_{14}.

1. **Normales** $CH_3(CH_2)_4.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Normalheptan durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig auf 160° (SCHORLEMMER, *A.* 136, 267; 166, 176), oder durch Ueberleiten über erhitzten Aetzkalk (MORGAN, *A.* 177, 307). Aus rohem $C_7H_{15}Cl$ entstehen so zwei Heptylene, von denen sich eins schon, in der Kälte, mit rauchender Salzsäure verbindet. Unverbunden bleibt Normalheptylen. Aus Oenanthylidenchlorid und Natrium (LIMPRICHT, *A.* 103, 86) entsteht wahrscheinlich Normalheptylen. — Siedep.: 98—99°; spec. Gew. = 0,7026 bei 19,5° (SCH.). Verbindet sich bei 120°, nicht in der Kälte, mit rauchender Salzsäure. Bildet mit HJ bei 120° das Jodür des Methylamylcarbinols (M.). Verbindet sich mit Wasser (LE BEL, *J.* 1875, 261).

2. **β-Heptylen** $CH_3(CH_2)_3.CH:CH.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus secundärem Heptylchlorid (durch Chloriren von Normalheptan, neben dem normalen Chlorid entstanden) und Kaliumacetat (SCHORLEMMER), oder glühenden Aetzkalk (MORGAN). — Siedep.: 98°. Verbindet sich bereits, in der Kälte, mit rauchender Salzsäure zu Aethylbutylcarbinolchlorid.

3. **Aus Aethylisoamyl** und **Petroleumheptan.** (Siedep.: 90°). $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH_3$ (?) (GRIMSHAW, *A.* 166, 167; SCHORLEMMER, *A.* 166, 177). Beim Zerlegen von gechlortem Aethylisoamyl oder Heptan (Siedep.: 90°) mit Kaliumacetat und Eisessig bei

160° entstehen zwei Heptylene, von denen die Hauptmenge sich **mit Salzsäure**, schon in der Kälte, zu einem Chloride $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ (?) (**Siedep.: 140—142°**) verbindet. Siedep. des Gemenges beider Heptylene: 91°; spec. Gew. = 0,7060 bei 16°.

Aus Methylisoamylcarbinjodür entsteht beim **Behandeln mit alkoholischem** Kali (dasselbe?) Heptylen vom Siedep.: 75—80°. Es ist vielleicht $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.CH:CH_2$ (ROHN, *A.* 190, 314).

4. **Pseudoheptylen** $(CH_3)_2.C:CH.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim **Erhitzen** von Oxycaprylsäure $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H$ mit Wasser und einigen Tropfen **Schwefelsäure** auf 180° (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 518; 1871, 268). Aus dem Jodür des **Dimethylisobutylcarbinols** mit alkoholischem Kali (PAWLOW, *A.* 171, 194). — Siedep.: 83—84°; **spec. Gew.** = 0,714 bei 0° (P.); = 0,6985 bei 14° (M.). Verbindet sich, schon in der **Kälte, leicht** mit HJ zu dem Jodür des Dimethylisobutylcarbinols.

5. **Aus Methyläthylpropylcarbinol** (PAWLOW, *B.* 9, 1311). — **Siedep.: 90—95°.**

6. **Heptylen aus Methyläthylisopropylcarbinol** $(CH_3)_2.C:C\langle{}^{CH_3}_{CH_2.CH_3}$ (PAWLOW, *B.* 9, 1311). — Siedep.: 75—80°.

7. $C(CH_3)_3.C(CH_3):CH_2$. **Aus Pentamethyläthyljodür und alkoholischem Kali** (BUTLEROW, *Ж.* 7, 44.) — Riecht nach Campher und Terpentinöl. **Siedep.: 78—80°.** Verbindet sich begierig mit HJ zu Pentamethyläthyljodür. Geht mit **Wasser, etwas** Salpetersäure und Weingeist in Berührung, in Pentamethyläthol über (BUTLEROW, *A.* 180, 245).

8. **Aus Fuselöl und** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *Bl.* 5, 307 (1863). — **Siedep.: 80—85°.** Das Bromid $C_7H_{14}Br_2$ siedet bei 110° bei 20 mm.

9. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 229). — Siedep.: 94,1° (cor.).

10. Bei der trocknen Destillation **bituminöser Schiefer** (LAURENT, *A.* 25, 1849). — Siedep.: 80—85°.

11. **Im Steinöl von Amiano** (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresber.* 21, 470). — Siedep.: 80—88°.

12. **Aus Oenanthol und Kalk** (FITTIG, *A.* 117, 77). — Siedep.: **95—100°.**

13. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 11). — **Siedep.: 94—97°.**

14. **Hexahydrotoluol** (siehe Toluol C_7H_8).

Isomere Heptylenchloride $C_7H_{14}Cl_2$. 1. $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CCl_2$. **Aus** Butyron $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CO$ und PCl_5 (S. 255) (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442). — **Siedep.: 181°.**

2. $[(CH_3)_2CH]_2.CCl_2$. Aus Isobutyron (S. 255) und PCl_5 (HENRY, *B.* 8, 400). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und $C_7H_{13}Cl$. Giebt mit **alkoholischem Kali** C_7H_{12} (Siedep.: 78°).

3. Oenanthylidenchlorid $CH_3(CH_2)_5.CHCl_2$. *Bildung.* Aus **Oenanthol und** PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* 103, 81). — Siedep.: 191° (cor.). Natrium wirkt **heftig ein unter Bildung** von Heptylen. Alkoholisches Kali bildet Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$ **und bei anhaltendem** Kochen C_7H_{12} (Siedep.: 100°).

Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$. 1. Aus Butyron und PCl_5, neben $C_7H_{14}Cl_2$ (TAWILDAROW). — Siedep.: 141°.

2. Durch Destillation von Isobutyron mit PCl_5 (HENRY). — **Siedep.: 118—120°**; spec. Gew. = 0,9513 bei 9°. Geht durch alkoholisches Kali in Tetramethylallylen C_7H_{12} über (Siedep.: 70°).

3. Aus Oenanthylidenchlorid und alkoholischem Kali (LIMPRICHT). — Siedep.: 155° (cor.). Geht durch Natriumalkoholat bei höherer Temperatur in C_7H_{12} **über.**

Heptylenbromid $C_7H_{14}Br_2$. 1. Aus Heptylen (aus Paraffin) **und Brom** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 12). — Spec. Gew. = 1,5146 bei 18,5°. **Zersetzt sich bei 150°.**

2. Oenanthylidenbromid $C_7H_{14}Br_2 = CH_3.(CH_2)_5.CHBr_2$. ***Bildung.* Aus Oenanthol** und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* 8, 409). — Geht beim Erhitzen **mit alkoholischem** Kali, im Rohr, in Bromheptylen $C_7H_{13}Br$ (Siedep.: 165°) und C_7H_{12} (**Siedep.: 100°, fällt** ammoniakalische Silberlösung) über.

Hexabromheptan $C_7H_{10}Br_6$ (Heptonbromid). *Bildung.* Aus **Hepton** C_7H_{10} und Brom. — Oelig.

7. Octylen (Caprylen) C_8H_{16}.

1. **Normales** (?) $CH_3(CH_2)_5.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus normalem **Octylalkohol mit** Jod und rothem Phosphor (MÖSLINGER, *A.* 185, 52). — Siedep.: 122—123°; **spec. Gew.** = 0,7217 bei 17°.

2. **Aus Methylhexylcarbinol** (aus Ricinusöl) und $ZnCl_2$ (BOUIS, *A.* 92, 396). — Siedep.: 125°; spec. Gew. = 0,723 bei 17°. Ist vielleicht identisch mit normalem. Bei anhaltendem Behandeln von Methylhexylcarbinol mit Vitriolöl entsteht über 250° siedendes Metaoktylen $(C_8H_{16})x$; spec. Gew. = 0,814 bei 15° (BOUIS).

3. **Aus Pelargonsäure** durch Destillation mit Natronkalk (CAHOURS, *J.* 1850, 402). — Siedep.: 105—110°; spec. Gew. = 0,708 bei 16°.

4. **Aus gechlortem Petroleumoctan** (Siedep.: 119°) mit Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 125, 113) oder Kaliumacetat und Alkohol (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). — Siedep.: 115—117° (SCH.), 118—120° (P., C.).

5. **Aus Fuselöl und** $ZnCl_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 120°.

6. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER). — Siedep.: 125,2° (cor.); spec. Gew. = 0,7396 bei 0°.

7. **Durch Lösen von Gusseisen in** HCl (CLOËZ, *B.* 7, 823). — Siedep.: 118—124°.

8. **Aus gechlortem Diisobutyl** mit Kaliumacetat und Essigsäure bei 200°, neben Octylacetat (CARLETON, *B.* 10, 908). — Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,7526 bei 16°.

9. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 14). Siedep.: 122—125°.

10. **Aus Oenanthol und Kalk** (FITTIG). Siedep.: 122—125°; spec. Gew. = 0,737 bei 20°.

11. **Diisobutylen** $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$ (BUTLEROW, *A.* 189, 44; *Ж.* 9, 38). *Bildung.* Durch Behandeln von Isobutylen oder von Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure. Aus Isobutylen, Trimethylcarbinoljodür und CaO bei 100° (LERMONTOW, *A.* 196, 118). — *Darstellung.* 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) und 1 Vol. flüssiges Isobutylen werden in ein Rohr eingeschmolzen, und sobald (nach 1 bis 2 Tagen) Lösung eingetreten ist, einen Tag lang auf 100° erhitzt. — 1 Vol. Trimethylcarbinol und 2 Vol. Schwefelsäure (derselben Verdünnung) werden 24 Stunden lang auf 100° erwärmt. I. $(CH_3)_3.COH = (CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O$ und II. $(CH_3)_2.C:CH_2 + (OH).C(CH_3)_3 = H_2O + (CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$. — Sdp.: 102,53 (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 0,734 bei 0°, = 0,715 bei 25°. In Wasser fast unlöslich. Verbindet sich leicht mit HJ und mit HCl bei 100° zu Aethern des Isodibutols $(CH_3)_3.C.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$. Chromsäuregemisch oxydirt in der Kälte wesentlich zu Aceton und zu Trimethylessigsäure. Daneben werden Essigsäure, Octylsäure und ein Keton $(CH_3)_3.C.CH_2.CO.CH_3$ gebildet. Mit Kaliumpermanganat entsteht, neben etwas Trimethylessigsäure, eine nicht flüchtige, krystallisirte Säure (BUTLEROW, *Ж.* 11, 218).

12. **Hexahydroxylol.** Siehe Xylol C_8H_{10}.

13. **Aus Anethol** $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ und Jodwasserstoffsäure entsteht bei 260° ein bei 150 (?) siedender Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (LANDOLPH, *B.* 9, 725).

Octylenchloride $C_8H_{16}Cl_2$. 1. Aus Caprylen (aus Ricinusöl) und Chlor (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Siedep.: 197—200°.
2. $C_6H_{13}.CCl_2.CH_3$. Aus Methylhexylketon und PCl_5 (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Siedep.: 190—200°.
3. Bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Octylen und Octan (aus Paraffin) wurde eine Chlorid $C_8H_{16}Cl_2$ erhalten, das bei 230—240° siedete (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 16).

Octylenbromid $C_8H_{16}Br_2$, dargestellt aus dem Octylen aus Ricinusöl (RUBIEN, *A.* 142, 297) oder Paraffin (THORPE, YOUNG), ist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefert es Bromoctylen $C_8H_{15}Br$ (Siedep.: 185°) und C_8H_{14} (Siedep.: 133—134°). — Bromoctylen $C_8H_{15}Br$ verbindet sich mit Brom zu öligem Tribromoctan $C_8H_{15}Br_3$ und im Sonnenlichte zu Tetrabromoctan $C_8H_{14}Br_4$. — Der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Capryliden) aus gebromtem Octylen verbindet sich Brom zu öligem Caprylidentetrabromid $C_8H_{14}Br_4$ (RUBIEN).

Conylenbromid $C_8H_{14}Br_2$. *Bildung.* Aus Conylen und Brom (WERTHEIM, *A.* 123, 182). — Spec. Gew. = 1,5679 bei 16,25°.

Nitrooctylen $C_8H_{15}(NO_2)$ bildet sich bei der Einwirkung mäfsig starker Salpetersäure auf Caprylen (aus Ricinusöl) neben Dinitrooctylen. Reiner erhält man es durch Destillation von Dinitrooctylen (BOUIS). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Dinitrooctylen. *Bildung.* Man behandelt Octylen erst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Salpeterschwefelsäure (BOUIS, *A. ch. ph.* [3] 44, 77). — Flüssig, zerfällt beim Destilliren unter Bildung von Nitrooctylen. — HJ (spec. Gew. = 1,5) bildet Octylen und NH_3 (MILLS, *J.* 1864, 517).

8. Nonylen C_9H_{18}.

1. **Aus Fuselöl** und $ZnCl_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 140°.

2. **Aus Oenanthol** und Kalk (FITTIG). — Siedep.: 144—146°; **spec. Gew.** = 0,7[illegible] bei 20,5°.

3. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG). — Siedep.: 145—148°.

4. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER). — Siedep.: 153° (cor.); spec. Gew. = 0,7618 bei 0°.

5. **Aus Oelsäure.** Bei der Destillation von vorher mit Schwefelsäure behandelter Oelsäure (Olivenöl) erhielt FRÉMY (*A.* 20, 63) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} im unreinen Zustande: C_6H_{12} (Siedep.: 55°), C_9H_{18} (Siedep.: 110°).

6. **Aus bituminösen Schiefern,** durch trockne Destillation (LAURENT, *A.* 85, 2[illegible]). — Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,753 bei 12°.

7. **Hexahydromesitylen.** Siehe Mesitylen C_9H_{12}.

Nonylenchlorid $C_9H_{18}Cl_2$. *Bildung.* Aus Nonan (Siedep.: 147—148°) und Chlor (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 21). — Siedep.: 240—245°.

Nonylenbromid $C_9H_{18}Br_2$ aus Nonylen (aus Paraffin) und Brom ist nicht unzersetzt flüchtig. Mit alkoholischem Kali liefert es Bromnonylen $C_9H_{17}Br$ (Siedep.: 208—2[illegible]) (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 18).

9. Decylen $C_{10}H_{20}$.

1. **Diamylen** $(CH_3)_2.C:C(CH_3).C\langle {(CH_3)_2 \atop CH_2.CH_3}$ (?) (BUTLEROW, *Ж.* 9, 76). *Bildung.* Aus Isoamylalkohol (Fuselöl) und $ZnCl_2$ oder H_2SO_4; aus Fuselölamylen (Trimethyläthylen WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 7, 165) und $ZnCl_2$ bei 100° (BAUER, *J.* 1861, 660) oder durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure (BERTHELOT, *A.* 128, 311). Kann aus dem Gemisch der Amylene, welche aus Isoamyljodid und Kali gewonnen werden, durch Behandeln mit Schwefelsäure abgeschieden werden (LEBEDEW, *Ж.* 7, 246). — *Darstellung.* 1 Vol. Amylen wird mit 2 Vol. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64 (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° geschüttelt (ERLENMEYER, *Z.* 1865, 362; SCHNEIDER, *A.* 157, 207). — Das Diamylen aus Trimethyläthylen siedet bei 154—156°; spec. Gew. = 0,7845 bei 0°; = 0,7715 bei 20° (WYSCHNEGRADSKY). Die Siedepunkte: 160° (BALARD), 165° (BAUER) beziehen sich auf Diamylen, das aus rohem Fuselöldiamylen erhalten und also ein Gemenge war. Chromsäuregemisch bildet mit Diamylen: Aceton, Essigsäure, Amethensäure $C_7H_{14}O_2$ und ein indifferentes Oel (Keton?) $C_{10}H_{20}O$ (PAWLOW, *Ж.* 9, 75), das bei 190—195° siedet, spec. Gew. = 0,9402 bei 0°, und durch weitere Oxydation in CO_2, Essigsäure und Amethensäure übergeht (SCHNEIDER). Dasselbe Oel entsteht aus Diamylenbromid, Wasser und Bleioxyd bei 150° (ELTEKOW, *Ж.* 10, 229).

2. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG). — Siedep.: 170—172°.

3. **Aus dem Erdöl von Burmah** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — **Siedep.:** 17[illegible]° (cor.); spec. Gew. = 0,823 bei 0°.

4. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER.) — Siedep.: 174,6° (cor.); spec. Gew. = 0,7912 bei 0°.

5. **Aus gechlortem (Petroleum-)Decan** (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530). — Siedep.: 158—160°.

6. **Hexahydrocymol.** *Bildung.* Aus Naphtalin $C_{10}H_8$ und überschüssiger Jodwasserstoffsäure. Siehe Naphtalin.

7. **Terpilenhydrür** $C_{10}H_{20}$. *Bildung.* Entsteht, neben Kohlenwasserstoffen ($C_{10}H_{18}$), beim Erhitzen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit Natrium (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 158). Beim Destilliren von Colophonium (ARMSTRONG, *B.* 12, 1761). — Flüssig. Siedep.: 170° (cor.). Spec. Gew. = 0,8179 bei 0°; 0,8060 bei 17,5°. Löst sich nicht in rauchender Schwefelsäure. Wird in der Kälte von rauchender Salpetersäure und Brom nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht eine zähflüssige Verbindung $C_{10}H_{18}Br_2$, die nach Campher und Terpentin riecht, sich sehr wenig in Alkohol löst und zum Theil unzersetzt destillirt.

8. **Terpentetrahydrür** $C_{10}H_{20}$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{10}H_{18}$, beim Erhitzen von Terpentinöl mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 200—250° (BERTHELOT, *J.* 1869, 332). — Siedep.: 170—175°. Wird von Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen; Brom wirkt nur langsam ein.

Chlordiamylenchlorid $C_{10}H_{19}Cl_3$. *Bildung.* Aus Diamylen und Chlor (BAUER, *Z.* 1867, 393) — Siedep.: 240—250°; spec. Gew. = 1,1638 bei 0°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in $C_{10}H_{17}Cl$ über.

Decylenbromid $C_{10}H_{20}.Br_2$. 1. Aus Petroleumdecylen und Brom (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromdecylen $C_{10}H_{19}Br$ (Siedep.: 215°) und HBr.

2. Aus Diamylen und Brom im Kältegemisch (BAUER, *J.* 1861, 661; *A.* 135, 344). — Nicht flüchtiges Oel. Giebt mit alkoholischem Kali Rutylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 150°).

Bromdiamylenbromid $C_{10}H_{19}Br_3$. *Bildung.* Aus Diamylen und Brom (WALZ, *Z.* 1868, 315). — Oel, zersetzt sich bei 100°.

Tetabromdecan $C_{10}H_{18}Br_4$. 1. Decenylentetrabromid. *Bildung.* Aus Decenylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und Brom (REBOUL, TRUCHOT). — Nicht flüchtiges Oel.

2. Menthentetrabromid. *Bildung.* Aus Menthen $C_{10}H_{18}$ (aus Pfefferminzcampher) und Brom (WRIGHT, *Bl.* 26, 86). — Oel, geht durch Destillation und durch Behandeln mit Brom in Cymol $C_{10}H_{14}$ über.

$C_{10}H_{14}Br_6$ und $C_{10}H_{14}Br_5Cl$. Siehe Menthol $C_{10}H_{19}(OH)$.

Bromdecylen $C_{10}H_{19}Br$. *Bildung.* Aus Decylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT). — Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,109 bei 15°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° Decenylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und den Aether $C_{10}H_{19}.OC_2H_5$.

Dibromdecylen $C_{10}H_{18}Br_2$ (Decenylenbromid). *Bildung.* Aus Decenylen und Brom in der Kälte (REBOUL, TRUCHOT). — Flüssig, verbindet sich beim Erwärmen mit Brom zu $C_{10}H_{18}Br_4$.

10. Undecylen $C_{11}H_{22}$.

1. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 230). — Siedep.: 195,4° (cor.); spec. Gew. = 0,7909 bei 0°.

2. **Im Erdöl von Burmah** (WARREN, STORER). — Siedep.: 195,9° (cor.); spec. Gew. = 0,8398 bei 0°.

3. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG). — Siedep.: 193—195°.

4. **Aus Hendekatylbromid** $C_{11}H_{23}Br$ (aus Rautenöl, S. 103). Bei der Destillation desselben entsteht Hendekatylen $C_{11}H_{22}$, das bei 192—193° siedet (GIESECKE, *Z.* 1870, 431).

Undecylenchlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. Rautenöl liefert beim Behandeln mit PCl_5 das gegen 270° siedende Chlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. Es zerfällt bei der Destillation in HCl und Chlorhendekatylen $C_{11}H_{21}Cl$ (Siedep.: 221—223°). Mit alkoholischem Kali auf 130° erhitzt, liefert es $C_{11}H_{20}$ (Siedep.: 198—200°) (GIESECKE).

11. Duodecylen $C_{12}H_{24}$.

1. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER). — Siedep.: 212,6° (cor.); spec. Gew. = 0,8361 bei 0°.

2. **Im Erdöle von Burmah** (WARREN, STORER). — Siedep.: 208,3—214,6° (cor.).

3. **Isotributylen** $(CH_3)_2.C:C.(C[CH_3]_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isobutylen mit Schwefelsäure (BUTLEROW, *B.* 6, 561); aus Isobutylen (oder Diisobutylen), Trimethylcarbinoljodür und Kalk bei 100° (LERMONTOW, *Ж.* 10, 238; *A.* 196, 119). Durch Schütteln von tertiärem Butyljodür $(CH_3)_3.CJ$ mit Zinkoxyd, in der Kälte (DOBBIN, *Soc.* 37, 239). — *Darstellung.* Man leitet Isobutylen durch Kaliapparate, welche mit Schwefelsäure (5 Thl. concentrirter Schwefelsäure, 1 Thl. H_2O) gefüllt sind und kühlt die Säure mäßig ab. Das meiste Isotributylen scheidet sich ölförmig auf der Säure ab (BUTLEROW, *Ж.* 11, 198). — Flüssig; Siedep.: 177,5—178,5° (L.). Spec. Gew. = 0,774 bei 0°, = 0,746 bei 50° (B.). Bleibt bei — 30° flüssig. Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff. Verbindet sich träge mit Haloïdsäuren. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt sofort Additions- und Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch treten Essigsäure, Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$, Methyldibutylessigsäure $C_{11}H_{22}O_2$, indifferente Oele ($C_{11}H_{20}O_2$? u. a.) und wenig Aceton $CO(CH_3)_2$ auf. Mit Kaliumpermanganatlösung erhält man keine Methyldibutylessigsäure, sondern nur Essigsäure, Trimethylessigsäure und indifferente Oele.

4. **Dihexylen.** *Bildung.* Aus dem Hexylen (aus Methyldiäthylcarbinol, S. 329) und Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) im Kältegemisch (JAWEIN, *A.* 195, 261). — Siedep.: 196—199°; spec. Gew. = 0,809 bei 0°, = 0,798 (bei 19°).

5. **Dihexylen.** *Bildung.* Aus Dimethyläthyläthylen und **Schwefelsäure** (JAWE *A.* 195, 261). — Siedep.: 193—197°; spec. Gew. = 0,795 bei 0°, = **0,786 bei 19°.**

12. Tridecylen $C_{13}H_{26}$.

Im Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 232). — **Siedep.:** 232,7° (cor. spec. Gew. = 0,8445 bei 0°.

13. Triamylen $C_{15}H_{30}$.

Bildung. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, *J.* 1861, 660). — **Siedep.:** 245—24 spec. Gew. = 0,8139. Riecht terpentinölähnlich. Verbindet sich bei — 17° mit Bro zu Triamylenbromid $C_{15}H_{30}Br_2$, das durch alkoholisches Kali in **HBr und** Benyle $C_{15}H_{28}$ (Siedep.: 223—228°) zerfällt (BAUER, *A.* 137, 249; 147,254). **Benylen** verbind sich mit Brom, und das resultirende Bromid $C_{15}H_{28}Br_2$ wird durch **alkoholisches** Kali i HBr und $C_{15}H_{26}$ (Siedep.: 220°) gespalten.

14. Ceten $C_{16}H_{32}$.

1. Aus **Walrath.** *Bildung.* Durch Destillation von Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ mit P (DUMAS, PELIGOT), oder von Cetylchlorid (TÜTTSCHEW, *J.* 1860, 406). — **Flüssig;** Siede 274°; spec. Gew. = 0,7893 bei 15,2° gegen Wasser von 4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, Verbindet sich mit Brom zu öligem Cetenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$, das durch alkoholisch Kali in HBr und Bromceten $C_{16}H_{31}Br$ zersetzt wird. Bromceten mit **Natriumalkohol** oder Aetzkalk destillirt giebt Cetylen $C_{16}H_{30}$ (Siedep.: 283—285°). **Dieses nimmt** dir 2 Atome Brom auf, aber beim Behandeln von Cetylenbromid $C_{16}H_{30}Br_2$ mit alkoh lischem Kali tritt wieder Ceten $C_{16}H_{32}$ auf (CHYDENIUS, *A.* 143, 267).

Ceten verbindet sich mit SO_3 zu Sulfocetensäure $C_{16}H_{31}.(SO_3H)$, eine wach ähnliche Masse, die bei 18° schmilzt und sich nicht in Wasser löst. Ihr Kaliums $C_{16}H_{31}SO_3K$ krystallisirt in Blättchen, löst sich in 98—99 Thln. Wasser und schmilzt b 105—106° (LASARENKO, *B.* 7, 125).

2. Bei der Destillation von **Azelaïnsäure** mit Baryt, neben Heptan SCHORLEMM *A.* 136, 265). — Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether. **Schmelzp.:** 41—4 Siedep.: 283—285°. Verbindet sich mit Brom zu $C_{16}H_{32}Br_2$.

15. Hexapropylen $C_{18}H_{36}$ (?).

Bildung. Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 3 Siedep.: 330—340°.

16. Tetramylen $C_{20}H_{40}$.

Bildung. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, *J.* 1861, 660). — **Siedep.:** 390—4 spec. Gew. = 0,8710 bei 0°.

Eikosylenchlorid u. s. w. $C_{20}H_{38}Cl_2$, $C_{20}H_{39}Cl$, $C_{20}H_{38}Br_2$ (siehe **Eikosylen** $C_{20}H$

17. Ceroten $C_{27}H_{54}$.

1. Aus **Wachs.** *Bildung.* Durch Destillation von chinesischem Wachs, neben Cero säure (BRODIE, *A.* 67, 210). — Paraffinartige Masse; Schmelzp.: 57—58°. **Giebt mit** Cl $C_{27}H_{35}Cl_{19}$, $C_{27}H_{33}Cl_{21}$.

2. Im **Wiesenheu** (KÖNIG, KIESOW, *B.* 6, 500). — Krystalle; Schmelzp.: 65—66°. vielleicht $C_{20}H_{42}$.

18. Melen $C_{30}H_{60}$.

Bildung. Durch Destillation von Bienenwachs (palmitinsaurem Myricin) (ETTL *A.* 2, 255; BRODIE, *A.* 71, 156.) — Krystalle; Schmelzp.: 62°. 100 Thle. absoluten Al hols lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,13 Thl. und beim Sieden 3,6 Thle. Melen.

Schweres Weinöl. Bei der Darstellung von Aether, aus Alkohol und Schwe säure, geht zuletzt ein bei hoher Temperatur siedendes Oel über. Dasselbe Oel ents bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Calcium und bei der Einwirkung von auf Aether. Es ist ein Gemenge von Schwefelsäureäthyläther (CLAESSON, *J. pr.* [2] 259) mit Alkylenen. Wird es mit Wasser geschüttelt, so geht der Schwefelsäureä in Lösung, und es bleiben flüssige Alkylene zurück. Durch Abkühlen werden da säulenförmige Krystalle C_nH_{2n}($C_{16}H_{32}$?) abgeschieden, die bei 110° schmelzen und 260° sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das von den Kryst abfiltrirte Oel ist auch C_nH_{2n}, es siedet bei 280° und wird bei — 35° fest. Spec. = 0,921 (SERULLAS, *A. ch.* [2] 39, 152; *Berz. Jahresber.* 9, 252).

II. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Den Chloriden (Bromiden, Jodiden) der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} wird durch überschüssiges alkoholisches Kali sämmtliches Haloïd in Form von Haloïdwasserstoffsäure entzogen. Am geeignetsten zu dieser Reaktion sind die Bromide $C_nH_{2n}.Br_2 = C_nH_{2n-2} + 2HBr$. Das austretende Bromatom entzieht den benachbarten Kohlenstoffatomen Wasserstoff und es tritt dadurch eine innigere Bindung der C-Atome ein. Diese Bindung kann eine ein- und dreifache, oder eine zwei- und zweifache sein. $C_3H_4 = CH_3.C \vdots CH$ oder $= CH_2:C:CH_2$. Es entstehen demnach zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2}, die sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Lösungen von Silberoxyd oder Kupferchlorür von einander unterscheiden. Nur die Kohlenwasserstoffe mit dreifach gebundenem Kohlenstoff bewirken in jenen Lösungen Niederschläge von $C_nH_{2n-3}Ag$ oder $(C_nH_{2n-3})_2Cu_2$. Mineralsäuren (HCl u. a.) scheiden aus diesen Niederschlägen wieder die Kohlenwasserstoffe ab. $C_nH_{2n-3}Ag + HCl = C_nH_{2n-2} + AgCl$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} entstehen ferner bei der Elektrolyse der ungesättigten zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. $C_nH_{2n-4}O_4 = H_2 + 2CO_2 + C_{n-2}H_{2n-6}$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} verbinden sich direkt mit 2 oder 4 Atomen eines Haloïds, mit 1 oder 2 Mol. HCl, HBr, HJ, HClO u. s. w. Lagern sich 2 Mol. Haloïdsäure an C_nH_{2n-2} an, so gehen beide Haloïdatome an dasselbe Kohlenstoffatom $CH \vdots CH + 2HJ = CH_2:CHJ + HJ = CH_3.CHJ_2$.

1. Acetylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$.

Bildung. Beim Durchleiten von Aethylen oder der Dämpfe von Weingeist, Holzgeist, Aether u. s. w. durch eine glühende Röhre; daher auch im Leuchtgase (0,06 %). Bei der Einwirkung des Induktionsfunkens auf Sumpfgas, Aethylen, oder ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 67, 52). Bei der unvollständigen Verbrennung der Dämpfe von Aether, Amylen u. s. w. (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 413) oder von Leuchtgas im Innern eines BUNSEN'schen Brenners (RIETH, *Z.* 1867, 599). — Beim Durchleiten von Wasserstoff zwischen Kohlenspitzen, welche durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht sind (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 13, 143). — Aus Kohlenstoffcalcium C_2Ca (durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel gebildet) und Wasser (WÖHLER, *A.* 124, 220). Beim Ueberleiten von Chloroformdampf über roth-glühendes Kupfer (BERTHELOT), oder aus $CHCl_3$ und Kaliumamalgam (KLETZINSKY), oder $CHCl_3$ und Natrium (FITTIG, *Z.* 1866, 127). — Bei der Elektrolyse von Fumar- oder Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ (KEKULÉ). — *Darstellung.* Durch Verbrennen von Leuchtgas nach RIETH (Apparat hierzu: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 10, 365). — Man leitet die Dämpfe von Aethylenchlorid über glühenden Natronkalk (WILDE, *B.* 7, 352). — Man lässt Aethylenbromid in kochendes, concentrirtes, alkoholisches Kali tropfen und leitet die Dämpfe (um beigemengtes Bromäthylen C_2H_3Br zu entfernen) nochmals durch kochendes alkoholisches Kali (SABANEJEW, *A.* 178, 111). Die letzten Reste an Bromäthylen entfernt man durch Ueberleiten des Acetylens über mäfsig erhitzten Natronkalk (ZEISEL, *A.* 191, 368), oder man leitet das rohe Acetylen in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Der rothe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und noch feucht mit conc. HCl gekocht. Dem Acetylen ist aber dann etwas C_2H_3Cl beigemengt.

Unangenehm riechendes Gas; spec. Gew. = 0,91. Verflüssigt sich bei + 1° und 48 Atmosph., bei 10° und 63 Atmosph., bei 31° und 103 Atmosph. Druck (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Dampfspannungen des flüssigen Acetylens: bei — 23° 11 Atmosph., bei 0° 21,5 Atmosph.; bei 31° 103 Atmosph. Spec. Gew. des flüssigen Acetylens: 0,460 bei — 7°; = 0,451 bei 0°; = 0,420 bei 16,4°; = 0,364 bei 35,8° (ANSDELL, *J.* 1879, 68). — Brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Löslich bei 18° in dem gleichen Volumen Wasser. Absoluter Alkohol und Eisessig lösen (bei 18°) das 6fache Volumen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 425). Beim Erhitzen des Acetylens in Retorten, bis zum Weichwerden des Glases, entstehen Benzol C_6H_6, Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$, Reten $C_{18}H_{18}$. Von alkalischem $KMnO_4$ wird Acetylen zu Oxalsäure von verdünnter CrO_3-Lösung zu Essigsäure oxydirt. — Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak entsteht Aethylen. Ein Gemenge von C_2H_2 und H mit Platinschwarz in Berührung bildet Aethan (WILDE). — Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff (BERTHELOT). Daneben entsteht ein flüssiges und ein festes Polyacetylen. Das Letztere ist hornartig und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (THÉNARD, *J.* 1874, 319). — Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen geht durch den Induktionsfunken in Blausäure über. $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$ (BERTHELOT). Acetylen wird von conc. H_2SO_4 sehr langsam absorbirt, wahrscheinlich unter Bildung

einer Sulfosäure (ZEISEL, *A.* 191, 372). Destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Aldehyd und Crotonaldehyd (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637 und *Ж.* 11, 74). $CH:CH + H_2O = CH_2:CH(OH) = CH_3.CHO$. — Spektrum des Acetylens: BERTHELOT, RICHARD, *J.* 1869, 182; CIAMICIAN, *M.* 1, 638.

Verbindungen mit Metalloxyden. C_2HK und C_2HNa entstehen beim Erhitzen von K oder Na in Acetylen. Sie werden von Wasser heftig zersetzt. — C_2HCuCl u. s. w. siehe BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 385. — $C_2H.HgJ.HgO$. *Bildung.* Beim Einleiten von C_2H_2 in eine Lösung von HgJ_2 in KJ und KHO. — Heller, schwach explodirender Niederschlag. Entwickelt mit HCl Acetylen (BASSETT, *Z.* 1869, 314). — $C_2H_2.Cu_2O$ (BLOCHMANN, *A.* 173, 174). Der rothbraune Niederschlag, welcher beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von Cu_2Cl_2 niederfällt, ist unlöslich in Wasser. Im trocknen Zustande explodirt er heftig bei 120°. (Daher eignen sich Kupferröhren nicht zu Leuchtgasleitungen). Mit conc. HCl zerfällt das Acetylenkupfer in C_2H_2, und Cu_2Cl_2 neben wenig $C_2H_2.2HCl$ (Aethylidenchlorid). — $C_2H_2.Ag_2O$ (BLOCHMANN). Entsteht beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von $AgNO_3$. — Gelblicher, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit HCl Acetylen.

Mit Chlor. Acetylen und Chlor verbinden sich nicht im Dunkeln. Im diffusen Tageslicht tritt Verpuffung ein. Schwach erwärmtes Antimonchlorid $SbCl_5$ absorbirt Acetylen unter Bildung von $C_2H_2.SbCl_5$. Die Verbindung krystallisirt in Blättchen und zerfällt beim Destilliren in $SbCl_3$ und $C_2H_2.Cl_2 = CHCl:CHCl$, (siehe S. 309) (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 252). Erhitzt man die Verbindung mit überschüssigem $SbCl_5$, so entsteht das symmetrische $C_2H_2Cl_4 = CHCl_2.CHCl_2$ (S. 309).

Mit Brom. Beim Einleiten von C_2H_2 in unter Wasser befindliches Brom erhält man $C_2H_2Br_4$ (S. 310) und festes, nicht flüchtiges $(C_2HBr_3)_x$. Brom zu einer Lösung von C_2H_2 in absolutem Alkohol gefügt, erzeugt zunächst $C_2H_2Br_2$ (S. 312) (SABANEJEW). — Acetylensilber und Brom (S. 312).

Mit Jod. Bei der Einwirkung von Acetylen auf ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol entsteht festes und flüssiges Dijodid $C_2H_2J_2$ (S. 314) (SABANEJEW, vgl. BERTHELOT, *A.* 132, 122).

Verbindungen mit Haloïdsäuren. $C_2H_2.2HCl$ = Chloräthyliden (S. 107) entsteht aus Acetylenkupfer und conc. HCl, in kleiner Menge. — $C_2H_2.HBr$ = Bromäthylen (S. 311). Acetylen verbindet sich bei 100° mit conc. Bromwasserstoffsäure zu Bromäthylen (BERTHELOT, REBOUL). — Acetylen wird bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam von conc. HJ absorbirt. Es entsteht zunächst Jodäthylen $C_2H_3J = C_2H_2.HJ$ (S. 314) (SEMENOW, *Z.* 1865, 725), und dann Aethylidenjodid $CH_3.CHJ_2 = CH_2.2HJ$ (S. 113) (BERTHELOT, *A.* 132, 122).

Gechlortes Acetylen $CCl:CH$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Dichlorakrylsäure $CCl_2:CH(CO_2H)$ mit Baryt. $C_3H_2Cl_2O_2 = C_2HCl + HCl + CO_2$ (WALLACH, *A.* 203, 88). — Selbstentzündliches Gas. Verbindet sich direkt mit 4 At. Brom (S. 313). Erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelbrothen, in ammoniakalischer Silberlösung einen weißen Niederschlag. Beide Niederschläge explodiren beim Erwärmen äußerst heftig.

Gebromtes Acetylen $C_2HBr = CH:CBr$. *Bildung.* Aus gebromtem Aethylenbromid $C_2H_3Br_3$ — resp. Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ — und alkoholischem Kali (SAWITSCH, *A.* 119, 183; REBOUL, *A.* 124, 267), neben Acetylen (REBOUL, *A.* 125, 81). Ein reineres Bromacetylen entsteht aus unsymmetrischem $C_2H_2Br_4$ (S. 310) und alkoholischem Kali (REBOUL). — Gas, bis jetzt nicht acetylenfrei erhalten. Entzündet sich an der Luft und brennt mit purpurfarbener, stark rußender Flamme. Verpufft beim Mischen mit Sauerstoff. Wird bei 3 Atmosphären Druck flüssig. In Wasser ziemlich löslich. Dibromäthylen $CH_2:CBr_2$ löst bei 15° das 50—60fache Volumen. Verbindet sich mit Brom zu C_2HBr_3. In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt es einen Niederschlag von Acetylenkupfer. $C_2HBr + 2Cu_2O + H_2O = C_2H_2.Cu_2O + 2CuO + HBr$.

2. Allylen C_3H_4.

1. **Unsymmetrisches** (**Methyacetylen**) $CH_3.C:CH$. *Bildung.* Aus Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$ (MARKOWNIKOW, *A.* 118, 332), Brompropylen C_3H_5Br (SAWITSCH, *A.* 119, 186) oder β-C_3H_5Cl (S. 318) (FRIEDEL, *A.* 134, 262) und alkoholischem Kali. Aus zweifach gechlortem Chloracetol $C_3H_4Cl_4$ (S. 317), und aus α-Tetrachlorglycid $C_3H_4Cl_4$ (S. 317) (neben Propylen) und Natrium. Bei der Elektrolyse von citrakon- oder mesakonsaurem Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). — *Darstellung.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, wie Acetylen. — Unangenehm riechendes Gas; brennt mit heller, stark rußender Flamme. 1 Vol. Aether löst bei 16° 30 Vol. und bei 1° 100 Vol. Allylen (LAGERMARK, *Ж.* 12, 288). Wird von $KMnO_4$ in der Kälte zu Ameisen-, Oxal- und

Malonsäure oxydirt (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97); von wässriger CrO_3 zu Propionsäure (BERTHELOT, *A. Spl.* 8, 47). Fällt die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeisiggelb und eine eben solche Silberlösung weiſs.

Allylen wird von conc. H_2SO_4 leicht absorbirt. Destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Aceton, Mesitylen und Allylensulfonsäure $C_3H_3.SO_3H$ (SCHROHE, *B.* 8, 18 und 367). Die letztere giebt ein krystallisirtes, sehr leicht lösliches Baryumsalz, das beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Dieselbe Säure scheint HLASIWETZ (*J.* 1856, 487) bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aceton erhalten zu haben.

Verbindungen mit Metallen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 395). Allylennatrium C_3H_3Na. *Darstellung.* Man übergieſst in einer Röhre Natrium mit Aether, leitet durch den im Kältegemisch abgekühlten Aether Allylen und lässt die zugeschmolzene Röhre 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Propan. $5C_3H_4 + 4Na = 4C_3H_3Na + C_3H_8$ (LAGERMARK, *Ж.* 12, 288). — Farbloses Krystallpulver. Verharzt an der Luft, zuweilen unter Entzündung. Wird von Wasser in Allylen und NaOH zerlegt. Absorbirt heftig CO_2 und bildet tetrolsaures Natrium $C_4H_3O_2.Na$. — Allylenkupfer $(C_3H_3)_2.Cu_2$ (?). Verglimmt beim Erhitzen. Entwickelt mit HCl Allylen. Löslich in einem Gemisch von NH_3 und NH_4Cl; daher absorbirt in HCl gelöstes und mit NH_3 übersättigtes Kupferchlorür Allylen, ohne einen Niederschlag zu bilden. — Allylensilber C_3H_3Ag (LIEBERMANN, *A.* 135, 268) bildet mikroskopische Nadeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei etwa 150°.

Mit Brom: $C_3H_4.Br_2$ (S. 321) und $C_3H_4.Br_4$ (S. 320); $C_3H_4.Cl_2Br_2$ (S. 322).

Mit Jod: $C_3H_4.J_2$ (S. 322).

Verbindungen mit Haloïdsäuren $C_3H_4.2HCl$. Acetylen verbindet sich in der Kälte langsam mit rauchender HCl zu Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (S. 310) (REBOUL). — $C_3H_4.2HBr$. Allylen wird von rauchender HBr in der Kälte leicht absorbirt. Es entsteht Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ (S. 319) und wenig β-Brompropylen $CH_3.CBr:CH_2$ (S. 320) (REBOUL). — $C_3H_4.2HJ = CH_3.CJ_2.CH_3$ Jodacetol (S. 322). Bildet sich, unter Wärmeentwickelung, beim Eingieſsen von concentrirter HJ in mit Allylen gefällte Kolben (OPPENHEIM).

Propargylchlorid (Chlorallylen) $C_3H_3Cl = CH_2Cl.C\,\vdots\,CH$. (s. Propargylalkohol C_3H_4O.)

Propargylbromid $C_3H_3Br = CH_2Br.C\,\vdots\,CH$.

Propargyljodid $C_3H_3J = CH_2J.C\,\vdots\,CH$.

Jodallylen C_3H_3J LIEBERMANN, *A.* 135, 270). *Bildung.* Beim Schütteln von Allylensilber mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. — Stechend riechendes Oel; Siedep.: 98°; spec. Gew. = 1,7. In Alkohol fast nicht löslich. Entwickelt mit Zink und Salzsäure Allylen. Nimmt sehr langsam 2 Atome Jod auf und ist daher vielleicht β-Jodpropylen.

2. **Symmetrisches Allylen** $CH_2:C:CH_2$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ (S. 318) und Natrium (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310); bei der Elektrolyse von itakonsaurem Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 256). — Gas bewirkt in ammoniakalischen Silber- oder Kupferoxydullösungen keinen Niederschlag. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Br_4$ (S. 320).

3. Kohlenwasserstoffe C_4H_6. Butin. 4 isomere Formen möglich.

1. **Aethylacetylen** $CH_3.CH_2.C\,\vdots\,CH$. *Bildung.* Aus $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Methyläthylketon und PCl_5) und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 412). — Siedep.: 18°. Giebt in ammoniakalischer Silberlösung einen weiſsen, in einer ammoniakalischen Cu_2Cl_2-Lösung einen gelben Niederschlag. Giebt mit Brom ein krystallisirtes Tetrabromid $C_4H_6.Br_4$. — Leitet man ein Gemenge von Acetylen und Aethylen durch ein dunkelrothglühendes Porzellanrohr, so entsteht ein Butin C_4H_6, das seiner Abstammung nach, für Aethylacetylen gehalten wird (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 466). Es liefert mit Brom ein in Nadeln oder Tafeln krystallisirendes Bromid $C_4H_6.Br_4$, das bei 113—115° schmilzt (PRUNIER, *Bl.* 20, 72; *A. ch.* [5] 17, 17).

2. **Butin** $CH_2:CH.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine rothglühende Röhre (CAVENTOU, *A.* 127, 93). — Findet sich im comprimirten Leuchtgase (CAVENTOU, *B.* 6, 70); bildet sich beim Kochen von Erythrit mit 5 Thln. concentrirter Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 6, 70). Fällt nicht eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung (CAVENTOU, *A.* 127, 348).

Tetrachlorid $C_4H_6.Cl_4$. *Bildung.* Aus Butin und Chlor; beim Behandeln von Erythrit mit PCl_5 (HENNINGER, *Bl.* 34, 195). — Prismen. Schmelzp.: 73°.

Tetrabromid $C_4H_6.Br_4$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 116° (CAVENTOU, HENNINGER, *B.* 6, 70).

Da dieses Butin aus comprimirtem Leuchtgase abgeschieden ist, so sollte es identisch sein mit dem Butin im Benzolvorlauf. Doch beobachtete HELBING (*A.* 172, 291) an dem aus letzterem bereiteten Tetrabromid den Schmelzp.: 99°.

3. **Crotonylen** (Dimethylacetylen?) $CH_3.C \vdots C.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus rohem Butylenbromid und alkoholischem Kali (CAVENTOU, *A.* 127, 347). — Stark riechende Flüssigkeit; Siedep.: 18°. Verbindet sich mit Brom zu $C_4H_6.Br_2$ (Siedep.: 148—158° und zu krystallisirtem $C_4H_6.Br_4$. — Nach PFANNKUCH (*J. pr.* [2] 6, 110) entsteht Dimethylacetylen (Divinyl) bei der Destillation von Baryumacetat mit Schwefel $(CH_3.CO_2)_2Ba + S = CH_3.C_2.CH_3 + BaSO_4$. — Siedep.: 20°.

4. **Kautschin** C_4H_6. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kautschuk (BOUCHARDAT, *A.* 27, 33). — Siedep.: 14,5°. Bildet bei —18° Nadeln, die bei —10° schmelzen. Spec. Gew. = 0,65 bei — 2°.

Unbekannt sind die **Butine** $CH_3.CH:C:CH_2$ und $CH_2:CH.CH:CH_2$.

Perchlormesol C_4Cl_6. *Bildung.* Beim Erhitzen von secundärem Hexyljodür mit überschüssigem JCl_3 auf 100—120° und dann auf 240°, neben CCl_4, C_2Cl_6 (KRAFFT, *B.* 10, 803). — Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Prismen. Schmelzp.: 39°. Siedet gröfstentheils unzersetzt bei 283—284° (bei 733 mm).

4. Pentine C_5H_8.

8 isomere Formen möglich: 3 mit dreifach- und 5 mit doppelt-gebundenen Kohlenstoffatomen.

1. **Propylacetylen** $CH_3.CH_2.CH_2.C \vdots CH$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.CCl_2.CH_3$ (Produkt der Einwirkung von PCl_5 auf Methylpropylketon $C_3H_7.CO.CH_3$) und alkoholischem Kali bei 120° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124). — Siedep.: 48—49°. Fällt ammoniakalische Silberlösung weifs und Kupferchlorürlösung gelb. Giebt mit Brom flüssige Bromide $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: 190°) und $C_5H_8Br_4$ (Siedep.: 275°) (S. 328) (BRUYLANTS, *B.* 8, 411).

2. **Isopropylacetylen** $(CH_3)_2.CH.C \vdots CH$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd durch Behandeln mit PCl_5 oder PCl_3Br_2 und Zerlegen des gebildeten Chlorids $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl_2$ [oder Bromids $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr_2$] mit alkoholischem Kali im Rohr (BRUYLANTS, *B.* 8, 413 und 406). — Aus Isopropyläthylenbromid $(CH_3)_2.CH.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (ELTEKOW, *B.* 10, 707; *Ж.* 9, 222 und 224; FLAWITZKY, KRYLOW, *Ж.* 10, 342). — Flüssig; Siedep.: 28—29° bei 751 mm; spec. Gew. = 0,6854 bei 0° (F., K.). Wird vom Chromsäuregemisch im Rohr zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. Geht beim Schütteln mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) in Methylisopropylketon über. Fällt die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür gelb und von Silbernitrat weifs. Der Silberniederschlag $Ag.C_5H_7$ löst sich etwas in ammoniakalischer Silberlösung und in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen Prismen.

$Na.C_5H_7$. Natrium verbindet sich direkt mit Isopropylacetylen, ohne Wasserstoff zu entbinden, unter Bildung von $Na.C_5H_7$ und NaC_5H_9. CO_2 wirkt heftig auf das Gemenge und liefert die Salze $Na.C_6H_7O_2$ und $Na.C_6H_9O_2$ (ELTEKOW, LAGERMARK, *Ж.* 11, 125).

Jodisopropylacetylen $C_5H_7J = (CH_3)_2.CH.C \vdots CJ$. *Bildung.* Aus Isopropylacetylensilber und einer Lösung von Jod in KJ (ELTEKOW, *Ж.* 9, 225). — Flüssig; Siedep.: 140°. Giebt beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wieder Isopropylacetylen.

Isopropylacetylen verbindet sich mit Brom zu $C_5H_8.Br_2$ (Siedep.: 175°) und $C_5H_8Br_4$ (Siedep.: 275°) (BRUYLANTS, B. 8, 407).

3. **Valerylen** $(CH_3)_2.C:C:CH_2$ und $CH_3.C \vdots C.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Aus (rohem Fuselöl-) Amylenbromid und alkoholischem Kali bei 160° (REBOUL, *A.* 131, 238). — Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 44—46° (R.); 41—42°; spec. Gew. = 0,7000 bei 0°; = 0,6874 bei 17° (BUFF, *A. Spl.* 4, 145). Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Wandelt sich beim Erhitzen auf 250—260° um in ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 180°) und andere höher siedende, flüssige und harzige, Condensationsprodukte (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24). Vitriolöl wirkt energisch ein; versetzt man das Gemisch mit Wasser, so scheidet sich eine Oelschicht ab, gebildet aus Divalerylenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, Trivalerylen $C_{15}H_{24}$ und Polymere $(C_5H_8)x$ (REBOUL, *A.* 143, 372). — Durch Schütteln von rohem Fuselölamylen mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) bei 0° erhielt ELTEKOW (*Ж.* 9, 378) zwei unlösliche Amylene, die er in Amylenbromide überführte. Die Bromide gaben beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 145° zwei Valerylene, von denen das in kleinerer Menge gebildete [$(CH_3)_2CH.C \vdots CH$] niedriger siedete und ammoniakalische Silberlösung fällte. Das Hauptprodukt bestand aus bei 51

bis 52° siedendem Valerylen $CH_3.C \vdots C.C_2H_5$ und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, im Rohr, Essigsäure und Propionsäure.

Verbindungen des Valerylens aus (rohem) Fuselölamylen (S. 328) $C_5H_8.Br_2$ (Siedep.: 166—175°). Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in C_5H_7Br, Valylen C_5H_6 und Valerylen (REBOUL, *A.* 135, 372). — $C_5H_8.Br_4$; flüssig, nicht unzersetzt siedend. — $C_5H_8.HCl$ (Siedep.: 100°), $C_5H_8.2HCl$ (Siedep.: 150—152° (S. 327). — $C_5H_8.HBr$ (Siedep.: 115°), $C_5H_8.2HBr$ (Siedep.: 180°), $C_5H_8.HJ$ (Siedep.: 140—142°) (S. 328).

Gebromtes Valerylen $C_5H_7.Br$. *Bildung.* Aus Valerylendibromid und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 135, 372). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt bei 125—130°. Verbindet sich mit Brom zu $C_5H_7Br_3$ und $C_5H_7Br_5$. Giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben Niederschlag von Valylenkupfer $(C_5H_5)_2Cu_2$. — $2C_5H_7Br + 2Cu_2O = (C_5H_5)_2Cu_2 + Cu_2Br_2 + 2H_2O$.

Pentine unbekannter Constitution. 1. *Bildung.* Durch Compression des **Leuchtgases**, welches durch trockne Destillation von Harz und fettem Oel gewonnen wird (COUERBE, *J. pr.* 18, 165). — Siedep.: 50°; spec. Gew. = 0,709 bei 14°.

2. **Kohlenwasserstoff** C_5H_8. *Bildung.* Bei der Destillation von Colophonium, ist daher in der „Harzessenz" enthalten (TILDEN, *B.* 13, 1605). — Flüssig. Siedep.: 103—104°. Wird durch Vitriolöl leicht polymerisirt. Es entsteht hierbei ein bei 245—247° siedender Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_x$, der sich im Vitriolöl, beim Erhitzen, mit fast schwarzer Farbe löst; die Lösung nimmt auf Zusatz von Alkohol eine grüne Farbe an und lässt bald einen grünen Niederschlag fallen.

3. **Isopren.** *Bildung.* Durch trockne Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, *J.* 1860, 495). — Siedep.: 37—38°; spec. Gew. = 0,6823 bei 20°. Wandelt sich beim Erhitzen auf 280° in Diisopren um (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 112).

Diisopren $C_{10}H_{16}$. Flüssig; riecht nach Citronen. Siedep.: 176—181°; spec. Gew. = 0,866 bei 0°; = 0,853 bei 21°. Absorbirt lebhaft Sauerstoff an der Luft. Inaktiv.

$C_{10}H_{16}.HCl$. Flüssig. Siedep.: 145° bei 140 mm. — $C_{10}H_{16}.2HCl$. Wird neben dem Monohydrochlorid erhalten durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Diisopren. Krystalle. Isomorph mit Terpendihydrochlorid und wahrscheinlich damit identisch. Schmelzp.: 49,5°; Siedep.: 175—180° bei 150 mm.

Das Isopren steht augenscheinlich zum Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ (= $2C_5H_8$) in naher Beziehung.

5. Hexine C_6H_{10}.

1. **Diallyl** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Jodallyl $C_3H_5.J$ und Natrium (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361); bei der trocknen Destillation des Quecksilberallyljodids $Hg.C_3H_5J$ (LINNEMANN, *A.* 140, 380). $2Hg(C_3H_5).J = C_6H_{10} + HgJ_2 + Hg$. — *Darstellung.* Nach LINNEMANN oder durch Destillation von HgC_3H_5J mit Cyankaliumlösung. $2C_3H_5HgJ + 2KCN = C_6H_{10} + Hg(CN)_2 + 2KJ + Hg$ (OPPENHEIM, *B.* 4, 672). — Man übergießt fein gepulvertes Zinnnatrium (2 Thle. Sn und 1 Thl. Na) in kleinen Antheilen mit Jodallyl, erhitzt nach beendigter Reaktion im Oelbade und rektificirt über Natrium (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129). — Aus Jodallyl und Zink, unter Zusatz von wenig Ameisenester (SOROKIN, *Ж.* 10, 396). — Rettigartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58—59,5°; spec. Gew. = 0,6872 bei 17° (BUFF, *A. Spl.* 4, 146). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure. Letztere entsteht aber nicht bei der Oxydation durch verd. HNO_3 (SOROKIN). Mit neutralem Kaliumpermanganat entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure, neben etwas Essigsäure; mit angesäuertem Kaliumpermanganat wird nur Bernsteinsäure, neben etwas Essigsäure, gebildet (SOROKIN, *Ж.* 11, 377). — Conc. H_2SO_4 wirkt sehr heftig auf Diallyl ein. Verdünnt man dasselbe mit dem gleichen Volumen Paraffinöl (Siedep.: 55—60°) und giebt die Schwefelsäure allmählich zu, so scheidet sich ein Oel ab, bestehend aus Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 93°) und polymerem Diallyl $(C_6H_{10})_x$: Siedep.: 205—215°; 240—245°; 275=285° (JEKYLL, *Z.* 1871, 36).

Tetrabromid $C_6H_{10}.Br_4$. Krystalle; Schmelzp.: 63° (S. 330).

Tetrajodid $C_6H_{10}.J_4$. Krystalle (S. 331).

Tetranitrit $C_6H_{10}(NO_2)_4$. *Darstellung.* In eine durch Eis und Kochsalz abgekühlte ätherische Lösung von Diallyl wird NO_2 eingetragen (HENRY, *B.* 2, 279). — Krystalle.

Hydrochlorid $C_6H_{10}.HCl$ (Siedep.: 130—140°); — $C_6H_{10}.2HCl$ (Siedep.: 170—180°) (S. 330).

Hydrojodid $C_6H_{10}.HJ$. (Siedep.: 165°); — $C_6H_{10}.2HJ$ (nicht unzersetzt flüchtig). (S. 331).

Hypochlorid $C_6H_{10}(ClHO)_2$ (HENRY; siehe Hexylenglykol).

Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$. *Bildung.* Diallyltetrabromid wird mit festem Aetzkali destillirt (HENRY, *J. pr.* [2] 8, 57). — Flüssig; Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,6560 bei 18°). Giebt mit Aetzkali Dipropargyl C_6H_6. Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_8Br_6$ (Schmelzp.: 76—77°; S. 331).

Dipropargyltetrabromid $C_6H_6.Br_4$. Siehe Dipropargyl.

2. **Hexoylen** $CH_3.(CH_2)_3.C \vdots CH$ (?). *Bildung.* Aus Hexylenbromid und alkoholischem Kali bei 140—160°. (Das Hexylen war aus Petroleumhexan dargestellt. CAVENTOU, *A.* 135, 126). — Siedep.: 80—85° (76—80° REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 246); spec. Gew. = 0,71 bei 13°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_2$ und $C_6H_{10}Br_4$.

3. Aus **Mannithexylen** $CH_3.C \vdots C.(CH_2)_2.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus $C_6H_{11}Br$ und alkoholischem Kali bei 160—170° (HECHT, *B.* 11, 1050). — Siedep.: 80—83°; spec. Gew. = 0,7494 bei 0°, = 0,7377 bei 13° (gegen Wasser von 0°). Verändert sich beim Aufbewahren. Fällt nicht eine ammoniakalische Silberoxyd- oder Kupferoxydullösung. Verbindet sich heftig mit Brom zu $C_6H_{10}Br_2$, während ein Tetrabromür $C_6H_{10}Br_4$ nur langsam entsteht. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure oxydirt.

4. Im **Benzol** (leichten Theeröl), das durch Destillation von Bogheadkohle bei niederer Temperatur gewonnen wird (SCHORLEMMER, *A.* 139, 250). — Siedet gegen 80°; giebt mit Brom $C_6H_{10}Br_4$ (Schmelp.: 112°; S. 331).

5. $(CH_3)_2.C:CH.CH:CH_2$ (?). *Bildung.* Aus **Dimethylallylcarbinolchlorid** $C_6H_{11}Cl$ und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *A.* 185, 157). — Siedep.: 80°; verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_4$.

6. Aus **Dimethylallylcarbinol** $(C_3H_5).C(CH_3)_2.OH$ und schwacher Schwefelsäure entstehen C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$ (SAYTZEW, NIKOLSKY, *B.* 11, 2152).

7. Durch Compression des **Leuchtgases**, welches bei der Destillation von Harz und etwas fettem Oel erhalten wird, lässt sich ein Hexin abscheiden, das bei 65—70° siedet. Spec. Gew. = 0,7524 (COUERBE).

Chlorhexin C_6H_9Cl. *Bildung.* Durch Destillation von $C_6H_{10}Cl_2$ (aus Mesityloxyd und PCl_5;) über Kalk. — Siedep.: 130°.

Chlordiallyl C_6H_9Cl. Entsteht, neben $C_6H_{10}Cl_2$, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$ (HENRY, *J.* 1878, 379). — Flüssig; Siedep.: 120°; spec. Gew. = 0,9197 bei 18,2°. Wird von Schwefelsäure zersetzt. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° in Diallylen C_6H_8 über. Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_9ClBr_4$.

Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. *Bildung.* Aus Mannit $C_6H_8(OH)_6$ (s. d.) oder Dulcit und PCl_5.

6. Heptine C_7H_{12}.

1. **Oenanthyliden** $CH_3.(CH_2)_4.C \vdots CH$. *Bildung.* Aus Oenanthylidenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$ (S. 332) und alkoholischem Kali bei 150° (LIMPRICHT). — Siedep.: 106—108° (RUBIEN, *A.* 142, 294). Giebt mit Brom flüssige Verbindungen $C_7H_{12}Br_2$ und $C_7H_{12}.Br_4$. Fällt die ammoniakalische Silberlösung weifs und die Cu_2Cl_2-Lösung gelb (BRUYLANTS, *B.* 8, 409).

2. **Tetramethylallylen** $(CH_3)_2.C:C:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $C_7H_{14}Cl_2$ (Isobutyron und PCl_5; S. 332) und alkoholischem Kali (HENRY, *B.* 8, 400). — Siedep.: 70°. Fällt nicht die ammoniakalische Ag_2O- oder Cu_2O-Lösung.

Polyheptin $(C_7H_{12})_x$. *Bildung.* Beim Behandeln von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ mit P_2O_5 (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442). — Siedep.: 200—250°.

$C_7H_{11}Cl$. Siehe Diallylcarbinol $C_7H_{11}(OH)$.

7. Octine C_8H_{14}.

1. **Capryliden** $CH_3(CH_2)_4.C \vdots C.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus Caprylenbromid (mit Caprylen aus Methylhexylcarbinol bereitet) und alkoholischem Kali bei 130° (RUBIEN, *A.* 142, 299). Siedep.: 133—134°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_8H_{14}Br_4$. Letzteres giebt bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali das bei 203—205° siedende Bromid $C_8H_{11}Br$.

2. **Conylen.** Aus Azoconydrin $C_8H_{16}N_2O$ (s. Coniin) und P_2O_5 (WERTHEIM, *A.* 123, 170). — Siedep.; 126° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,76076 bei 15°. Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Brom zu $C_8H_{14}Br_2$ (S. 333).

3. **Tetrahydroisoxylol.** Siehe Xylol C_8H_{10}.

8. Nonine C_9H_{16}.

1. **Campholen.** *Bildung.* Aus Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und P_2O_5 (DELALANDE, *A.* 38, 340); bei der Destillation von campholsaurem Kalium mit Natronkalk (KACHLER, *A.* 162, 266). — Siedep.: 135—137°.

2. **Aus Campher.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° (WEYL, *B.* 1, 96). — Siedep.: 135—140°. Nimmt direkt Brom auf.

9. Decine $C_{10}H_{18}$.

1. **Decenylen.** Aus (Petroleum-) Decylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). — Siedep.: 165°. Die Verbindungen $C_{10}H_{18}.Br_2$ und $C_{10}H_{18}Br_4$ (S. 335) sind flüssig.

2. **Rutylen.** *Bildung.* Aus Diamylenbromid $C_{10}H_{20}.Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, *A.* 135, 344). — Siedep.: 150°. — Sein Bromid $C_{10}H_{18}.Br_2$ zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

3. **Sebacin.** *Bildung.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Calcium (PETERSEN, *A.* 103, 184). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen. Schmelzp.: 55°; Siedep.: über 300°.

4. **Aus Allyldipropylcarbinol** und schwacher H_2SO_4 (SAYTZEW, NIKOLSKY, *B.* 11, 2152).

5. **Camphin** (?). *Bildung.* Bei der Destillation gleicher Theile Campher und Jod (CLAUS, *J. pr.* 25, 264). — Siedep.: 167—170°; spec. Gew. = 0,827 bei 25°. Chlor und Brom wirken substituirend, daher ist dieser Kohlenwasserstoff offenbar zu den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen zu rechnen.

Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht wesentlich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, wahrscheinlich identisch mit Camphin (WEYL, *B.* 1, 96). — Flüssig; Siedep.: 163°. Verbindet sich direkt mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Uvitinsäure und noch zwei andere (aromatische?) Säuren.

6. **Aus Campher.** *Bildung.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$, beim Behandeln einer Lösung von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (aus Borneol und PCl_5) oder Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (Schmelzp.: 155°) (aus Campher und PCl_5) in Benzol mit Natrium (KACHLER, SPITZER, *M.* 1, 589). — Stearinartig; sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in farnkrautartigen Gebilden. Schmelzp.: 152° (?); Siedep.: 157—158° (?). Leicht löslich in Aether und Essigäther, weniger in Alkohol. Die Lösung in Essigäther ist inaktiv. Verbindet sich nicht mit Salzsäuregas (Trennung des Hydrocamphens vom Camphen). Sehr resistent gegen Oxydationsmittel (K., S.). Wird von rauchender Schwefelsäure bei 180° nicht angegriffen. Ist nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 148) identisch mit dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf salzsaures Terpentinöl (siehe Nr. 7).

7. **Hydrocamphen.** Aus Terpentinöl. *Bildung.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$, und anderen Körpern bei der Einwirkung von Natrium auf festes, salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 145). — Krystallinisch; Schmelzp.: 120°; Siedep.: 159—160°. Wird von Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Inaktiv; löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich nur wenig beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr.

Behandelt man rohes, flüssiges salzsaures Terpentinöl mit Natrium, so entsteht flüssiges Hydrocamphen, das bei 163° siedet. Spec. Gew. = 0,852 bei 19°. Riecht nach Citronenöl. Giebt mit rauchender Salpetersäure eine flüssige Nitroverbindung. Verbindet sich nicht mit HCl. Löst sich völlig in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure (MONTGOLFIER). — $Ba(C_{10}H_{17}SO_3)_2$. Harzartig; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

8. **Terpendihydrür** $C_{10}H_{18}$. *Bildung.* Siehe Terpentetrahydrür $C_{10}H_{20}$ (BERTHELOT). — Riecht stark lauchartig. Siedep.: 165°. Wird von Vitriolöl nicht angegriffen. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Rauchende Salpetersäure bildet ein Nitroprodukt. Brom liefert ein krystallisirtes Pulver.

9. **Menthen.** *Bildung.* Aus Pfeffermünzcampher (Menthol) $C_{10}H_{20}O$ und H_2SO_4 oder P_2O_5 (WALTER, *A.* 32, 289). — Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,851 bei 21°. Mit Chlor

entsteht $C_{10}H_{13}Cl_5$. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_{10}H_{18}.Br_4$ (S. 335), das unter dem Einfluss der Wärme und schliefslich des Natriums in HBr und Cymol $C_{10}H_{14}$ zerfällt (BECKETT, WRIGHT, *Bl.* 26, 86).

Dimenthen $C_{20}H_{36}$. *Bildung.* Aus Pfeffermünzcampher und conc. H_2SO_4 (MONTGOLFIER, *Bl.* 31, 530). — Flüssig; Siedep.: 320°; spec. Gew. = 0,894. Inaktiv. Giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure.

10. **Decahydronaphtalin.** Siehe Naphtalin.

10. Undecin $C_{11}H_{20}$.

Rutyliden. *Bildung.* Aus $C_{11}H_{22}Cl_2$ (aus Rautenöl und PCl_5) mit alkoholischem Kali bei 130° (GIESECKE, *Z.* 1870, 431). — Siedep.: 198—202°; 210—215° (BRUYLANTS, *B.* 8, 413). Fällt die ammoniakalische Silberlösung weifs und die Cu_2Cl_2-Lösung braungelb.

11. Dodecine $C_{12}H_{22}$.

1. **Naphtol** (?). *Vorkommen.* Im Steinöl von Amiano (PELLETIER, WALTER, *Berz. J.* 21, 473). — Siedep.: 190°.

2. Aus **Diallyldihydrojodid** $(C_3H_5)_2.2HJ$ und Zinnnatrium (WÜRTZ, *Bl.* 2, 164). — Siedep.: 190—200°.

3. Aus **Anethol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ mit Jodwasserstoffsäure auf 260° (LANDOLPH, *B.* 9, 725). — Siedep.: 210—212°.

12. Benylen $C_{15}H_{28}$.

Bildung. Aus Triamylenbromid $C_{15}H_{30}.Br_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (BAUER, VERSON, *A.* 147, 252). — Siedep.: 223—228°; spec. Gew. = 0,9114 bei 0°. Giebt mit Brom: $C_{15}H_{28}.Br_2$ (S. 336).

13. Cetylen $C_{16}H_{30}$.

Bildung. Aus Cetenbromid und alkoholischem Kali (CHYDENIUS, *A.* 143, 268). — Schmilzt bei —25°; Siedep.: 280—285°. Verbindet sich mit Brom zu $C_{16}H_{30}.Br_2$ (S. 336).

14. Eikosylen $C_{20}H_{38}$.

Bildung. Der in Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins (Schmelzp.: 37°) geht beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170° in ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ über, das bei der Destillation im Vacuum in ein bei 225—230° siedendes Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ übergeführt wird. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt das Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ weiter in HCl und Eikosylen (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69). — Flüssig; Siedep.: 314—315°. Spec. Gew. = 0,8181 bei 24°. Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom.

Chlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$. Hellgelbes Oel. Spec. Gew. 1,013 bei 24°.

Bromid $C_{20}H_{38}Br_2$. Gelbes Oel.

III. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Die Bromide $C_nH_{2n-2}Br_2$ oder $C_nH_{2n-3}Br$ verlieren bei der Einwirkung von alkoholischem Kali Bromwasserstoff und gehen in Carbüre C_nH_{2n-4} über. Diese nehmen direkt bis zu 6 Atomen Brom auf. Enthalten sie die Gruppe C : CH, so geben sie Niederschläge in ammoniakalischer Silber- und Kupferchlorürlösung.

Isomer mit den ungesättigten Carbüren C_nH_{2n-4} sind die Terpene $C_{10}H_{16}$ (Terpentinöl u. s. w.). Dieselben werden als Additionsprodukte aromatischer Verbindungen nach diesen abgehandelt.

1. Valylen $C_5H_6 = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>C.C : CH$ oder $= CH_3.CH:CH.C : CH$.

Bildung. Aus Valerylendibromid $C_5H_8Br_2$ (S. 328) und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 135, 372). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 50°. Verbindet sich mit Brom zu krystallinischem Hexabromid $C_5H_6Br_6$ (S. 328). Giebt mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen gelben Niederschlag von $(C_5H_5)_2Cu_2$, welcher auch bei der Einwirkung von Bromvalerylen C_5H_7Br auf die Kupferlösung entsteht. Mit verdünnter Salzsäure wird aus der Kupferverbindung das Valylen regenerirt. — $C_5H_5.Ag$. Weifser Niederschlag.

2. Hexone C_6H_8.

1. **Hexon.** *Bildung.* Durch Compression von Leuchtgas, das durch Glühen von Fetten und Harzen gewonnen wird (COUERBE, *J. pr.* 18, 165). — Siedep.: 80—85°; spec. Gew. = 0,8022.

2. Im **Steinöl von Amiano** ist ein bei 85,5° siedender Kohlenwasserstoff C_6H_8 enthalten (DUMAS, *A.* 6, 257).

3. **Diallylen.** *Bildung.* Aus Chlordiallyl C_6H_9Cl (erhalten durch Einwirkung von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3.CO.CH_2.C_3H_5$) und alkoholischem Kali bei 100° (HENRY, *J.* 1878, 380). — Flüssig; Siedep.: 70°; spec. Gew. = 0,8579 bei 18,2°. Giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisigfarbenen Niederschlag $C_6H_7Cu.H_2O$, mit alkoholischer Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag.C_2H_6O$ und mit wässriger Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag.H_2O$. — Verbindet sich erst mit 4 Atomen Brom zu $C_6H_8.Br_4$ und dann mit 6 Atomen zu $C_6H_8.Br_6$ (S. 331).

Perbromhexon C_6Br_8. *Bildung.* Aus secundärem Hexyljodür und überschüssigem Brom bei 130—140°. Erhitzt man höher — auf 220° — so wird Perbrombenzol C_6Br_6, neben wenig CBr_4, gebildet (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2247). — Lange, rhombische Prismen (aus CS_2 oder Benzol). Löst sich reichlich in siedendem Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2, ziemlich spärlich in Alkohol oder Aether. Zerfällt bei 200°, ohne zu schmelzen, in Brom und Perbrombenzol C_6Br_6. Wird von molekularem Silber bei 170° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali tritt Zerlegung, unter Verkohlung, ein.

3. Heptone C_7H_{10}.

1. *Bildung.* Aus **Diallylcarbinolchlorid** $C_7H_{11}Cl$ und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *A.* 185, 144). — Siedep.: 115°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_7H_{10}Br_6$, das selbst bei starker Abkühlung nicht fest wird.

2. **Hydrotoluol.** Siehe Toluol C_7H_8.

4. Octone C_8H_{12}.

1. **Cantharen.** *Bildung.* Beim Glühen von Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ mit CaO (PICCARD, *B.* 11, 2122). — Flüssig; Siedep.: 134—135°. Riecht nach Terpentin und Campher. Oxydirt sich und verharzt sehr rasch an der Luft. Absorbirt in ätherischer Lösung Salzsäuregas.

2. **Bromocton** $C_8H_{11}Br$. *Bildung.* Aus Caprylidentetrabromid $C_8H_{14}.Br_4$ (S. 333) und alkoholischem Kali (RUBIEN, *A.* 142, 300). — Siedep.: 203—205°.

5. Nonone C_9H_{14}.

1. **Carpen.** *Bildung.* Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 252). — Siedep.: 155—157°. Absorbirt sehr begierig Sauerstoff an der Luft und verharzt. Giebt mit Brom öliges $C_9H_{13}Br$ und $C_9H_{12}Br_2$.

2. **Dihydro-m-Aethyltoluol** (?). *Bildung* und *Vorkommen.* Im thierischen Oele (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 72). — Flüssig; Siedep.: 153,5° bei 748,7 mm. Riecht süfslich-ätherisch. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 oder mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure.

3. **Phorylchlorid** $C_9H_{13}Cl$. *Bildung.* Aus Phoron und PCl_5 (s. Phoron).

6. Decone $C_{10}H_{16}$.

1. **Aus Diamylen.** *Bildung.* Rutylenbromid $C_{10}H_{18}Br_2$ wird mit alkoholischem Kali behandelt (BAUER, VERSON, *A.* 151, 52). — Terpentinölartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 155—160°. Zieht begierig Sauerstoff an. Verbindet sich direkt mit Brom. Mit Salzsäuregas entsteht die nicht unzersetzt bei 180—200° siedende Verbindung $(C_{10}H_{16})_2.HCl$.

2. **Kohlenwasserstoffe** $C_{10}H_{16}$ **aus thierischem Oele.** Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 73).

a) Hydro-m-Methylcumol. Siedep.: 165,5° bei 748,8 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure. Wird beim aufeinander folgenden Behandeln mit Brom und Anilin in Cymol $C_{10}H_{14}$ übergeführt. Inaktiv. Verbindet sich nicht mit HCl. Bildet kein Hydrat.

b) Siedep.: 172,5° bei 748,5 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure.

3. **Octohydronaphtalin.** Siehe Naphtalin $C_{10}H_8$.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$.

1. **Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele.** Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13

a) Siedep.: 182°. Riecht schwach citronenölartig. Wird von Oxydationsmitteln fast ganz verbrannt und liefert nur eine sehr kleine Menge Isophtalsäure. Verbindet sich nicht mit HCl.

b) Siedep.: 202—203°. Riecht äufserst schwach melissenartig. Wird bei der Oxydation total verbrannt.

2. *β*-**Paracoten** $C_{11}H_{18}$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele aus Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 78). — Flüssig. Siedep.: 170—172°. Spec. Gew. = 0,8846 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = — 0,63°. Dampfdichte = 4,83 (ber. = 4,87). Absorbirt nicht Salzsäuregas.

8. Dodecone $C_{12}H_{20}$.

1. Aus **Carbazolin.** *Bildung.* Carbazolin $C_{12}H_{9}N$ wird mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° erhitzt (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 357). — Siedep. 225°.

2. Aus **Aceton** (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitäther $C_{12}H_{20}O$ mit $ZnCl_2$ (BAEYER, *A.* 140, 301). — Siedep.: 170—180°.

3. **Dekahydrodiphenyl.** Siehe Diphenyl $C_{12}H_{10}$.

9. Quindecon $C_{15}H_{26}$.

Bildung. Aus Benylenbromid $C_{15}H_{28}Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, VERSON, *A.* 147, 255). — Siedep. 220°.

Wird das leichte Theeröl, welches durch Destillation von Cannelkohle bei niederer Temperatur (*A.* 125, 103) erhalten wird, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und dann destillirt, so gehen Carbüre C_nH_{2n+2} und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe über. Zurück bleibt ein Theer aus dem bei weiterem Erhitzen Carbüre C_nH_{2n-4} abdestilliren: $C_{12}H_{20}$ (Siedep.: 210°); $C_{14}H_{24}$ (Siedep.: 240°) und $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: 280°) (SCHORLEMMER, *A.* 139, 244). Diese Kohlenwasserstoffe sind wahrscheinlich durch Polymerisirung (bewirkt durch die Schwefelsäure) der Carbüre C_nH_{2n-2} entstanden. Sie verbinden sich in der Kälte mit 2 Atomen Brom. Vom Chromsäuregemisch werden sie zu Essigsäure oxydirt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Nitrokörper.

IV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Von den ungesättigten 8werthigen Kohlenwasserstoffen ist bisher nur ein Glied — das Dipropargyl — bekannt. Die zahlreiche Reihe der isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} besitzt eine ganz andere Constitution. Diese Körper verhalten sich in vielfacher Hinsicht wieder wie Grenzkohlenwasserstoffe. Zwischen beide Reihen tritt nun noch eine dritte Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe, gebildet durch Condensation der Terpene $C_{10}H_{16}$ ($C_{15}H_{24}$ = $1^1/_2C_{10}H_{16}$), durch Wasserstoffaddition an aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphtalinhexahydrür $C_{20}H_{14}$), — und durch Wasseraustritt aus Campherarten. Die Constitution der Kohlenwasserstoffe dieser dritten Reihe ist noch unerforscht.

1. Dipropargyl C_6H_6 = CH ⋮ C.CH₂.CH₂.C ⋮ CH.

Bildung. Beim Destilliren von Diallyltetrabromid $(C_3H_5)_2.Br_4$ mit überschüssigem festem Kali und Kochen des hierbei gebildeten Dibromdiallyls $(C_3H_4Br)_2$ mit alkoholischem Kali (HENRY, *B.* 6, 956). — Intensiv riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85°. Spec. Gew. = 0,81 bei 18°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether u. s. w. Verbindet sich äufserst heftig mit Brom zu einem Tetrabromid. Fällt ammoniakalische Silber- und Kupferchlorürlösung.

$Cu_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Amorpher, zeisiggelber Niederschlag. Verpufft im trockenen Zustande bei 100°. — $Ag_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Weifser Niederschlag. Sehr explosiv.

Tetrabromid $C_6H_6.Br_4$. Zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,4640 bei 9°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig.

Octobromid $C_6H_4.Br_8$. *Bildung.* Aus dem Tetrabromid nud Brom (HENRY, *B.* 7, 21). — Trikline Prismen oder Tafeln (aus CS_2); Körner (aus Aether). Schmelzp.: 140 bis 141°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$.

Siehe polymere Derivate der Terpene $C_{10}H_{16}$.

3. Dicamphenhydrür $C_{20}H_{34}$.

Bildung. Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von krystallisirtem, salzsauren Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ mit Natrium (LETTS, *B.* 13, 793). Das zähflüssige Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe sondert, bei längerem Stehen, Krystalle der festen Modifikation ab.

Festes Dicamphenhydrür. Krystalle. Schmelz.: 94°. Siedep.: 321—323,6. Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch nur wenig angegriffen. Brom wirkt in der Kälte nicht ein.

Flüssiges Dicamphenhydrür. MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 150) erhielt aus salzsaurem Terpentinöl und Natrium nur flüssiges Dicamphenhydrür. Er fand den Siedepunkt = 321° (cor.); spec. Gew. = 0,9574 bei 19°. $[\alpha]_D = +21,°18$. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol; löslich in 5 Vol. absoluten Alkohols; fast unlöslich in Alkohol von 95% und in Eisessig. Wird von Vitriolöl nicht verändert; kochende concentrirte Salpetersäure wirkt kaum ein.

V. Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Die ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n}O$ zerfallen, ganz wie die gesättigten, in primäre, secundäre und tertiäre. Bis jetzt ist nur ein primärer Alkohol (Allylalkohol) bekannt. Derselbe zeigt in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit Weingeist. Die secundären Alkohole entstehen durch Reduktion der ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ oder aus den entsprechenden Alkyljodüren $C_nH_{2n-1}J$ (Additionsprodukte der Haloïdsäuren an die Carbüre C_nH_{2n-2}). — Tertiäre Alkohole erhält man aus Zinkalkylen und den Chloriden der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ oder leichter durch Behandeln eines Gemenges von Alkyljodür $C_nH_{2n-1}J$ und Keton $C_nH_{2n}O$ mit Zink (SAYTZEW). $C_3H_5J + (CH_3)_2CO + Zn = (CH_3)_2(C_3H_5).C.OZnJ$ und $(CH_3)_2(C_3H_5)COZnJ + H_2O = (CH_3)_2(C_3H_5)C(OH) + ZnO + HJ$.

Die ungesättigten Alkohole gehen direkte Verbindungen mit den Haloïden, Haloïdsäuren und HClO ein. Die gleiche Eigenschaft kommt auch ihren sämmtlichen Derivaten zu.

Ungesättigte Alkohole, in welchen das Hydroxyl an einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatom hängt, existiren nicht im freien Zustande. Es tritt bei ihrer Bildung wahrscheinlich sofort eine Umlagerung und Bildung von isomeren Aldehyden ein (ELTEKOW, Ж. 9, 235). Aether solcher Alkohole können aber dargestellt werden, z. B. $CH_2:CCl(OC_2H_5)$ u. a.

Die tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ werden von $KMnO_4$ in der Weise oxydirt, dass die doppelte Kohlenstoffbindung losgelöst wird. Ein Theil des Kohlenstoffes trennt sich ab und wird für sich oxydirt, während an den Rest zwei Atome Sauerstoff treten, und dadurch eine Säure $C_nH_{2n}O_3$ entsteht. $(CH_3)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2) + O_5 = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$.

1. Vinylalkohol $C_2H_4O = CH_2:CH(OH)$.

Aus Jodäthylen C_2H_3J und Silberoxalat entsteht Vinyloxalat (?) $(C_2H_3)_2C_2O_4$ (SEMENOW, *J.* 1864, 483). — Aus Bromäthylen und Quecksilberacetat wird nur Aldehyd erhalten.

Vinyläthyläther $C_4H_8O = C_2H_3.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Monochloracetal $C_2H_3Cl(OC_2H_5)_2$ und Natrium (WISLICENUS, *A.* 192, 106). — Siedep.: 35,5°. In Wasser wenig löslich. Spec. Gew. = 0,7625 bei 14,5° (gegen Wasser von 17,5°). Verbindet sich heftig mit Chlor zu Dichloräther. Ebenso wirkt Brom, während Jod, selbst in sehr geringer Menge angewandt, wesentlich polymere Verbindungen erzeugt. Verdünnte Schwefelsäure spaltet lebhaft in Aldehyd und Alkohol. $C_2H_3.OC_2H_5 + H_2O = C_2H_4O + C_2H_6O$.

1. **Chlorvinyläthyläther** $CH_2:CCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Trichloräthan $CH_3.CCl_3$ (Siedep.: 74,5° — S. 107) und Natriumalkoholat bei 120° (GEUTHER, *Z.* 1871, 128). — Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,02 bei 22°.

2. **Dichlorvinyläthyläther** $CHCl:CCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus unsymmetrischem Trichloräthan $CH_2Cl.CHCl_2$ und Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 112); aus Trichloräthylen C_2HCl_3 und alkoholischem Kali (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 81). — Siedep.: 128,2° (cor.); spec. Gew. = 1,08 bei 10°. Liefert mit überschüssigem Wasser auf 180° erhitzt HCl, C_2H_5Cl und Glyl [illegible] iumalkoholat wird äthylglykolsaures Natrium gebildet.

3. **Trichlorvinyläthyläther** (Trichloräthoxyläthylen) $CCl_2:CCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat bei 100—120° (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316); aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl(OC_2H_5)$ (S. 139) und alkoholischem Kali (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1872, 303). — Siedep.: 154,8° bei 755 mm; spec. Gew. = 1,3725 bei 0°, 1,2354 = bei 99,9° (P., P.). Geht durch überschüssiges Natriumalkoholat in Dichloressigsäureester und diäthylglyoxylsaures Natrium über (GEUTHER, BROCKHOFF). — Verbindet sich direkt mit Chlor oder Brom (BUSCH, *B.* 11, 446).

Der entsprechende Methyläther $C_2Cl_3.OCH_3$ absorbirt an der Luft Sauerstoff und zerfällt dann unter Bildung von Oxalsäure (HENRY, *B.* 12, 1839).

4. **Perchlorvinyläther** (Chloroxethose) $C_4Cl_6O = (CCl_2:CCl)_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von 16 Thln. Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ mit einer Lösung von 50 Thln. K_2S in 200 Thln. Weingeist (95%). — Flüssig; Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,652 bei 21°. Verbindet sich mit Chlor an der Sonne zu Perchloräther und ebenso mit Brom zu $C_4Cl_6Br_4O$ (MALAGUTI, *A. Ch.* [3] 16, 19).

Vinylbasen. Trimethylvinyliumhydrat (Neurin) $C_5H_{13}NO = C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Protagon mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 2, 12); aus der gebromten Base $C_2H_4Br.N(CH_3)_3Br$ beim Erhitzen mit Ag_2O (HOFMANN, *J.* 1858, 339; BAEYER, *A.* 140, 311).

Das Platindoppelsalz $(C_5H_{12}NCl)_2.PtCl_4$ bildet fünfseitige, über einander geschobene gelbe Tafeln, die sich bald trüben und beim Wiederauflösen in das Platindoppelsalz des Bilineurins $(C_5H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$ übergehen (LIEBREICH). — $C_5H_{12}NCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln.

Vinyltriäthylphosphoniumhydrat $C_8H_{19}PO = C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Das Acetat entsteht aus $C_2H_4BrP(C_2H_5)_3Br$, Silberacetat und H_2O bei 100° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 173). — Die freie Base bildet sich beim Erhitzen der gemischten Aethylenbase $C_2H_4.P(C_2H_5)_3NH_3(HO)_2$. Auch beim Erhitzen von $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6(HO)_2$ auf 200° (*J.* 1860, 338), der Oxäthylbase $(C_2H_4.OH)P(C_2H_5)_3(OH)$ oder des Bromids $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ [$= C_2H_3.P(C_2N_5)_3Br + HBr$] scheint die Vinylbase gebildet zu werden. Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und Ag_2O entsteht fast ausschließlich die Aethoxylbase $(C_2H_5O).P(C_2H_5)_3.OH$.

$(C_8H_{18}P.Cl)_2PtCl_4$. Oktaëder.

Vinyltriäthylarsoniumhydrat $C_8H_{19}AsO = C_2H_3.As(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Die freie Base entsteht glatt aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 313).

$(C_8H_{18}AsCl)_2.PtCl_4$. In Wasser ziemlich leicht lösliche Oktaëder. — $C_8H_{18}AsCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag.

Andere Vinylbasen: Tetravinylammoniumhydrat (?) $N(C_2H_3)_4.OH$ = Oxytetraldin u. a., s. Acetaldehyd, S. 231.

2. Allylalkohol $C_3H_6O = CH_2:CH.CH_2(OH)$.

BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 286; CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 285; TOLLENS, *A.* 156, 129.

Vorkommen. Im rohen Holzgeiste (ARONHEIM, *B.* 7, 1381) zu 0,1—0,2% (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 7, 1492). — *Bildung.* Aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und Natriumamalgam (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 323) oder Natrium (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 173) oder Kupfer und Jodkalium (SWARTS, *Z.* 1868, 259); aus Akroleïn C_3H_4O mit Zink und Salzsäure (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 260). — Bei der Destillation von Glycerin mit Oxal- oder Ameisensäure (TOLLENS). Es entsteht hierbei zunächst ameisensaures Glycerin (Monoformin), das bei der Destillation in CO_2, H_2O und Allylalkohol zerfällt. $C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4 = C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 + CO_2 + H_2O$ und $C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 = C_3H_5(OH) + CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. krystallisirte Oxalsäure (ist dieselbe, wie gewöhnlich, alkalihaltig, so wird ½—1% Salmiak zugesetzt) mit 4 Thln. Glycerin langsam auf 220—230°, zuletzt bis auf 260°. Das bei 195—260° Uebergehende wird für sich aufgefangen, rektificirt, mit festem Kali erwärmt, destillirt und über BaO entwässert (TOLLENS). — Siedep.: 96,6° (cor.); spec. Gew. = 0,87063 bei 0°, = 0,8573 bei 15°; Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 210.

Wasserhaltiger Allylalkohol siedet bei 90—100°. Riecht stechend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Chromsäurelösung oxydirt zu Akroleïn und Ameisensäure (RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 110); mit verdünnter Salpetersäure entstehen Ameisen- und Oxalsäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387). Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure sind ohne Wirkung. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht eine geringe Menge Propylalkohol (LINNEMANN, *B.* 7, 856). Beim Erhitzen mit festem Kali auf 150° wird Propylalkohol gebildet, daneben Weingeist, Ameisensäure, Propionsäure u. s. w. (TOLLENS, *A.* 159, 92).

Allylalkoholchlorid (Dichlorpropylalkohol) $C_3H_6Cl_2O = CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in Allylalkohol (TOLLENS, *A.* 156, 164; HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 179). Aus Chlorallyl C_3H_5Cl und ClHO (GEGERFELT, *A.* 154, 247; *B.* 6, 720; HENRY, *B.* 3, 352; 7, 414), vielleicht neben isomerem Dichlorhydrin. — Siedep.: 182°; spec. Gew. = 1,3799 bei 0°, = 1,3681 bei 11,5°. Giebt mit Kali Epichlorhydrin C_3H_5ClO (MÜNDER, TOLLENS, *Z.* 1871, 252). Wird von Salpetersäure zu β-Dichlorpropionsäure oxydirt.

Bromid $C_3H_6Br_2O = CH_2Br.CHBr.CH_2.(OH)$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 138; MARKOWNIKOW, *J.* 1864, 490). — *Darstellung.* Man giefst in eine umgekehrte und kalt gehaltene Glocke 180 g Allylalkohol und stellt darauf eine Schale mit 400 g Brom. Die Glocke wird zugedeckt. Das erhaltene Bromid wäscht man mit Wasser und leitet in einer Retorte auf das bis 250° erhitzte Bromid Wasserdampf (TOLLENS, MÜNDER, *A.* 167, 224). — Man lässt innerhalb 3—4 Stunden 60 g Brom gelöst in 300 g CS_2 in die kalt gehaltene Lösung von 20 g Allylalkohol in 100 g CS_2 tropfen. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt und der Rückstand im Vacuum destillirt (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18). — Siedep.: 212—214°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden β-Dibrompropionsäure, Oxalsäure und Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ gebildet. Mit Chlorameisenester und Natriumamalgam erhält man Kohlensäureester, CO_2 und C_3H_6 (KELLY, *B.* 11, 2221). $C_3H_6Br_2O + 2ClCO_2.C_2H_5 + 4Na = 2NaCl + 2NaBr + (C_2H_5)_2CO_3 + CO_2 + C_3H_6$.

Chlorobromid = Chlorbromhydrin (s. d.) C_3H_6ClBrO. *Bildung.* Aus Bromallyl und HClO (HENRY, *B.* 3, 352).

Jodid $C_3H_6J_2.O$. *Bildung.* Durch Eintragen einer Lösung von Jod in $CHCl_3$ in eine Lösung von Allylalkohol in $CHCl_3$ (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 13, 460). — Lange farblose Nadeln, die sich am Lichte und in der Wärme rasch braun färben. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zerfällt durch Sodalösung in HJ und Jodallylalkohol.

Chlorojodid C_3H_6ClJO. *Bildung.* Aus Allylalkohol und ClJ (HENRY, *B.* 3, 351). — Geht durch Brom in das Chlorobromid über.

Cyanid $C_3H_6(CN)_2O$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyan in Allylalkohol (TOLLENS, *B.* 5, 621 und 1045). — Siedep.: 150—151°. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl und Cyanameisensäureallylester und daneben in Chlorallyl C_3H_5Cl und Oxamid.

Mit unterchloriger Säure verbindet sich Allylalkohol zu β-Glycerinchlorhydrin $CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$ (s. Glycerin).

Allylalkoholchloral $C_3H_6O.C_2HCl_3O = CCl_3.CH(OH)(OC_3H_5)$ (OGLIALORO, *B.* 7, 1462). — Nadeln; Schmelzp.: 20,5°; Siedep.: 116°. Verbindet sich direkt mit Br_2 und giebt mit PCl_5 Chlorallylchloral $CCl_3.CHCl(OC_3H_5)$ — Siedep.: 195°.

Allylchlorid $C_3H_5Cl = CH_2:CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Allyljodür und $HgCl_2$ oder aus Allyloxalat, $CaCl_2$ und Alkohol bei 100° (OPPENHEIM, *A.* 140, 205). — *Darstellung.* Aus Allylalkohol und PCl_3 (TOLLENS, *A.* 156, 154). — Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,9547 bei 0° (T.); Siedep.: 44,5—44,7° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179). Verbindet sich mit Salzsäure zu Propylenchlorid; mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu normalem Chlorobromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$, neben wenig der isomeren Verbindung $CH_2Cl.CHBr.CH_3$ (REBOUL). Jodwasserstoff erzeugt Isopropyljodür. — Mit HClO entsteht Allylalkoholchlorid $C_3H_6Cl_2O$. — Erwärmt man Chlorallyl mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht etwas Propylenchlorid. Giebt man hierauf 8—10 Vol. H_2O hinzu und destillirt, so geht Propylenchlorhydrin $C_3H_6Cl(OH)$ über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367). — Chlorallyl verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep. 195°). (S. 321.)

Allylbromid $C_3H_5Br = CH_2:CH.CH_2Br$ (TOLLENS, *A.* 156, 152). *Darstellung.* Man übergiefst KBr mit H_2SO_4, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erhitzt und lässt Allylalkohol zutropfen (GROSHEINTZ, *Bl.* 30, 98). — Siedep.: 70—71° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 1,461 bei 0°, = 1,436 bei 15°. Verbindet sich mit HBr zu Propylenbromid und Trimethylenbromid; mit ClHO zu C_3H_6ClBrO; mit Brom zu Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$; mit ClJ zu C_3H_5ClBrJ.

Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PJ_3 auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 43, 257). — *Darstellung.* Man bringt 1000 Thle. Jod und 1500 Thle. gut entwässertes Glycerin in eine Retorte, verdrängt die Luft durch CO_2 (KANNONIKOW, SAYTZEW, *A.* 185, 191) und fügt allmählich 300 g weifsen Phosphor hinzu (WAGNER, *B.* 9, 1810). Man destillirt im CO_2-Strome ab. Dem Jodallyl ist meist etwas Isopropyljodid beigemengt. Um es davon zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit Quecksilber. Es scheidet sich HgC_3H_5J ab, das man aus Alkohol umkrystallisirt und durch Destillation mit Wasser und der theoretischen Menge Jod zerlegt (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 263). — 160 Thle. Allylalkohol werden mit 254 g Jod und 20 g rothen Phosphor gemengt und nach 24 Stunden (im Kohlensäurestrome) destillirt (TOLLENS, HENNINGER, *A.* 156, 156). — Siedep.: 101,5 bis

120° bei 734 mm; spec. Gew. = 1,848 bei 12°. Geht beim **Erhitzen mit conc. HJ** in Isopropyljodür über. Verbindet sich direkt mit Quecksilber. **Mit Chlorjod** entsteht $C_3H_5ClJ_2$. Brom bildet Tribromhydrin. — Beim Behandeln einer **alkoholischen** Lösung von Jodallyl mit Zink und Salzsäure entweicht Propylen. **Zerfällt bei längerem** Erhitzen mit 20 Thln. Wasser glatt in HJ und Allylalkohol (NIEDERIST, *A.* **196**, 350).

Allylnitrat $C_3H_5.NO_3$. *Bildung.* Aus C_3H_5Br und $AgNO_3$ (HENRY, *B.* 5, 452). — Siedep.: 106°; spec. Gew. = 1,09 bei 10°.

Allylnitrit (?) (BRACKEBUSCH, *B.* 7, 225; R. SCHIFF, *B.* 7, 1141).

Allylnitroäthan $C_5H_9NO_2$ = $CH_3.CH(NO_2)C_3H_5$. *Bildung.* Aus Jodallyl und alkoholischem Kaliumnitroäthan (GAL, *J.* 1873, 333). — Nicht unzersetzt flüchtiges Öl. Giebt mit Zink und Salzsäure ein bei 85° siedendes Amin ($C_5H_9.NH_2$).

Allylschwefelsäure $C_3H_5.SO_4H$ (CAHOURS, HOFMANN). — Das **Bariumsalz** $Ba(C_3H_5SO_4)_2$ krystallisirt.

Allylsulfonsäure $C_3H_5.SO_3H$ (RAD, *A.* 161, 218). Beim Kochen von Jodallyl mit einer concentrirten Kaliumsulfitlösung entstehen Doppelsalze von Allylsulfonsäuresalz und KJ. — Allylalkohol verbindet sich beim Kochen mit $KHSO_3$-Lösung zu **oxypropansulfonsaurem** Kalium. $C_3H_6O + KHSO_3 = CH_2.CH(SO_3K).CH_2OH$. (S. 181.)

Borsäureallyläther $(C_3H_5)_3BO_3$ (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 376). *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. B_2O_3 mit 3—4 Thln. Allylalkohol auf 130°. — **Siedep.**: 168—175°. Nimmt (in CCl_4 gelöst) direkt 6 Atome Brom auf. Die **Verbindung** $(C_3H_5Br_2)_3BO_3$ ist dickflüssig, zersetzt sich bei 120° und zerfällt mit Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol ($C_3H_5Br_2$).OH. — Aus Allylborat und Zinkäthyl entsteht **Borglyceryl** C_3H_5B (unreines Boräthyl?) (COUNCLER).

Ameisensaures Allyl $CHO_2.C_3H_5$. Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Ameisensäure (aus Glycerin und Oxalsäure) erhalten, wenn das Gemenge zu stark erhitzt wird (TOLLENS, *Z.* 1866, 518; 1868, 441). — Siedep.: 82—83°; spec. Gew. = 0,9322 bei 17,5°. Riecht scharf senfartig.

Cyanameisensaures Allyl $CN.CO_2.C_3H_5$. *Bildung.* Aus Allylalkoholcyanid und rauchender Salzsäure in der Kälte (WAGNER, TOLLENS, *B.* 5, 1045). — Siedep.: 13?°. Zerfällt durch überschüssige Salzsäure in Oxamid und Chlorallyl.

Essigsaures Allyl $C_2H_3O_2.C_3H_5$. Siedep.: 98—100° (H., C.); 105° (ZININ, *A.* 96, 361); 103—104° bei 733,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179).

α-**Dichlorpropionsaures Alyll** $CH_3.CCl_2.CO_2.C_3H_5$. Siedep.: 176—178° (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878).

αβ-**Dibrompropionsaures Allyl** $CH_2Br.CHBr.CO_2.C_3H_5$. Siedep.: 215—220° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 1,843 bei 0°, = 1,818 bei 20° (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 230).

Buttersaures Allyl $C_4H_7O_2.C_3H_5$. Siedep.: 140° (C., H.); 145° (BERTHELOT, LUCA).

Isovaleriansaures Allyl $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2.C_3H_5$. Siedep.: 162° (H., C.).

Allyläther $(C_3H_5)_2O$. *Bildung.* Aus C_3H_5J und Natriumalkoholat (H., C.); aus C_3H_5J und HgO (B., L.). — Siedep.: 82° (C., H.); 85—87° (B., L.).

Metaceton $C_6H_{10}O$ ist vielleicht identisch mit Allyläther. Es entsteht bei der Destillation von (1 Thl.) Zucker (Stärke oder Gummi) mit (3 Thln.) CaO (FRÉMY, *A.* 15, 278; GOTTLIEB, *A.* 52, 127). — Siedep.: 84°. In Wasser unlöslich. Wird von Chromsäure zu Essig- und Propionsäure oxydirt. — Mit P_2O_5 entsteht Phoron $C_9H_{14}O$ (?) (LIMPRICHT, BODART, *J.* 1856, 455). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird durch HJ, Na, Br verharzt (BENEDIKT, *A.* 162, 303).

Methylallyläther $CH_3.OC_3H_5$ (HENRY, *B.* 5, 455). Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,77 bei 11°. Verbindet sich mit Brom zu **Methyldibromhydrin**. $CH_2Br.CHBr.CH_2.OCH_3$ (Siedep.: 185°). Mit Chlorjod entsteht bei 195—196° siedendes **Methylchlorjodhydrin** $C_3H_5ClJ.OCH_3$ (SILVA, *B.* 8, 1469).

Aethylallyläther $C_3H_5.OC_2H_5$. Siedep.: 62,5° (B., L.); 64° (H., C.); 66—67° bei 742,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 178). Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (OPPENHEIM, *Z.* 1866, 573). — Concentrirte Jodwasserstoffsäure spaltet in C_3H_5J und C_2H_5J. Zerfällt beim Erhitzen mit 2procentiger Schwefelsäure zum gröfsten Theil in Weingeist und Allylalkohol (ELTEKOW). Verbindet sich mit Chlor zu **Aethyldichlorhydrin** $C_3H_5Cl_2.OC_2H_5$ (Siedep.: 165°) und mit Brom zu **Aethyldibromhydrin** $C_3H_5Br_2.OC_2H_5$ (Siedep.: 193—195°). Das Letztere wird durch Natriumamalgam wieder in Aethylallyläther übergeführt (MARKOWNIKOW, *Z.* 1865, 554). Mit HClO entsteht **Aethylchlorhydrin** $C_3H_5Cl(OH).OC_2H_5$ (Siedep.: 230° HENRY, *J.* 1872, 331).

Allylisoamyläther $C_5H_{11}O.C_3H_5$. Siedep.: 120° (B., L.).

Allylmercaptan $C_3H_5.SH$. Siedep.: 90° (H., C.).

Allylsulfid (Knoblauchöl) $(C_3H_5)_2S$. *Vorkommen.* Im Knoblauch (Allium sativum), in den Blättern von Alliaria officinalis, und mit Senföl gemengt im Kraut und Samen von Thlaspi arvense (WERTHEIM, *A.* 51, 289; 55, 297); im Kraut und Samen von Iberis amara, im Samen von Capsella Bursa Pastoris u. a. (PLESS, *A.* 58, 36). Das Knoblauchöl scheint in den Pflanzen meist infolge eines Gährungsprocesses aus einer complicirteren Substanz zu entstehen, etwa wie das Senföl aus myronsaurem Kalium. Die Samen von Thlaspi arvense z. B. sind geruchlos. Erhitzt man sie vor der Destillation mit Wasser auf 100°, oder behandelt man sie mit Weingeist, so geht kein Oel über. Verschiedene Cruciferen (Samen von Brassica napus, Cochlearia draba, Lepidium-Arten (Kresse), Rettig (Raphanus sativus) liefern schwefelhaltige Oele (PLESS). Das Oel der Asa foetida verhält sich ganz wie Knoblauchöl. Wird die Quecksilberverbindung desselben mit Rhodankalium destillirt, so geht Senföl über (HLASIWETZ, *A.* 71, 23). — *Bildung.* Aus Senföl (Schwefelcyanallyl) und K_2S bei 100° (WERTHEIM); aus Jodallyl und K_2S (HOFMANN, CAHOURS). — Siedep.; 140°. Riecht stark nach Knoblauch. In Wasser wenig löslich. — $2AgNO_3.C_6H_{10}S$. Fällt beim Mischen von Schwefelallyl mit alkoholischem Silbernitrat nieder. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, reichlicher im heißem und daraus in Nadeln krystallisirend. Ammoniak scheidet daraus Schwefelallyl ab (LUDWIG, *A.* 139, 121). Auch mit $PtCl_4$, alkoholischer Sublimatlösung u. s. w. liefert das Knoblauchöl Niederschläge.

Triallylsulfinjodid $S(C_3H_5)_3J$ (?). *Bildung.* Aus Schwefelallyl und CH_3J (CAHOURS, *Z.* 1865, 438).

Allyltrisulfid $(C_3H_5)_2S_3$ (?). *Bildung.* Durch Schütteln eines Gemenges von 1 Thl. CS_2 und 2 Thln. Jodäthyl mit Natriumamalgam (LÖWIG, SCHOLZ, *J.* 1860, 397). — Gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 1,012 bei 15°. Unlöslich in Wasser. In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Giebt mit alkoholischem Sublimat einen weißen Niederschlag $C_6H_{10}S_3.6HgCl_2$.

Quecksilberallyljodür $Hg.C_3H_5J$. *Bildung.* Aus Jodallyl und Quecksilber (ZININ, *A.* 96, 363), namentlich wenn dem Jodallyl ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt (OPPENHEIM, *B.* 4, 670) oder das Quecksilber vorher mit etwas Jod geschüttelt wird (LINNEMANN, *A.* 140, 180). — Schuppen; färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb. Schmelzp.: 135°, zersetzt sich wenige Grade höher. Schwer in kaltem Alkohol löslich, fast gar nicht in Wasser. 100 Thle. CS_2 lösen bei 49° 18,7 Thle. Bildet mit HJ Propylen und HgJ_2. Jod erzeugt Jodallyl: $HgC_3H_5J + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 262). Die Einwirkung von Zinkäthyl erfolgt nach der Gleichung: $2HgC_3H_5J + Zn(C_2H_5)_2 = (C_3H_5)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2 + Hg$. Ebenso wirkt KCy. — Silbersalze fällen alles Jod als Jodsilber unter Bildung von Quecksilberallylsalzen. Mit Ag_2O erhält man eine syrupartige, stark alkalische Masse [$Hg(C_3H_5)OH$?], die mit Säuren Salze bildet.

Allylamin $C_3H_5.NH_2$. *Bildung.* Aus cyansaurem Allyl und Kali oder Jodallyl und NH_3 (H., C.); aus Senföl (Schwefelcyanallyl) mit Zink und Salzsäure (OESER, *A.* 134, 8); aus Senföl und dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure (Darstellung von Allylamin: HOFMANN, *B.* 1, 182; RINNE, *A.* 168, 262). — Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,864 bei 15°. Riecht penetrant ammoniakalisch, zum Niesen und Weinen reizend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Starke Base. — $(C_3H_7N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe, monoklinometrische Tafeln.

Dibrompropylamin $C_3H_5Br_2.NH_2$. Salzsaures Allylamin verbindet sich direkt mit Brom zu $C_3H_5Br_2.NH_2.HCl$. Nadeln. — Das Platindoppelsalz $(C_3H_5Br_2NH_3Cl)_2.PtCl_4$ bildet rothe Tafeln. Die freie Base $C_3H_5Br_2NH_2$ ist ein Oel, das sich beim Trocknen über Schwefelsäure in ein Harz zersetzt (HENRY, *B.* 8, 399).

Chlorjodpropylamin $C_3H_5ClJ.NH_2$ entsteht aus salzsaurem Allylamin und ClJ. — Das salzsaure Salz ist harzartig. — $(C_3H_5ClJNH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Platten, in kaltem Wasser wenig löslich (HENRY).

Triallylamin $C_9H_{15}N = (C_3H_5)_3N$. *Bildung.* Bei der Destillation von Tetrallyliumhydrat (C., H.). Aus Chlorallyl und alkoholischem Cyankalium in der Kälte (PINNER, *B.* 12, 2054). — *Darstellung.* Man destillirt Tetrallyliumbromid mit viel überschüssigem, frisch geschmolzenem Aetzkali (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 391). — Flüssig, sehr unangenehm riechend. Leichter als Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch KHO gefällt. — Siedep.: 150—151° (PINNER). — $C_9H_{15}N.HCl$ (PINNER); $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (H., C.).

Tetrallyliumbromid $N(C_3H_5)_4Br$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Bromallyl. Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus abso-

luten Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, gereinigt (GROSHEINTZ). — Kleine Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether.

Tetrallyliumjodür $N(C_3H_5)_4J$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von NH_3 auf Jodallyl, sogar bei gewöhnlicher Temperatur. — Krystalle, unlöslich in concentrirter Kalilauge. Durch Ag_2O wird daraus die freie Base als stark kaustische Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation in H_2O und flüssiges Triallylamin zerfällt.

Aethylallylamin $C_5H_{11}N = (C_2H_5).(C_3H_5)NH$ (RINNE, *A.* 168, 261). *Bildung.* Aus Allylamin und Jodäthyl bei 100°. — Siedep.: 84°, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Giebt bei 400—500° über Bleiglätte geleitet viel CO_2, NH_3, Pyrrol und etwas Pyridin (?) (KOENIGS, *B.* 12, 2344). — $C_5H_{11}N.HCl$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich, schwieriger in Alkohol. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe monokline Prismen, in Wasser leicht löslich. — $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$. In Wasser äufserst lösliche Tafeln.

Eine isomere Base ist das **α-Allyläthylamin** $CH_3.CH(C_3H_5).NH_2$, welches bei der Reduktion von Allylnitroäthan (S. 350) mit Zink und Salzsäure entsteht. — Siedep.: ... Auch das Piperidin ist isomer mit Aethylallylamin.

Diäthylallylamin $C_7H_{15}N = (C_2H_5)_2(C_3H_5)N$. Entsteht, neben Aethylallylamin, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Allylamin (RINNE). — Siedep.: 100—103°; löslich in 20 Vol. Wasser bei 18°. Die Lösung trübt sich beim Erwärmen.

$C_7H_{15}N.HCl$. Sehr leicht lösliche Krystalle.

Dimonochlorallylamin $C_6H_9Cl_2N = (CH_2:CCl.CH_2)_2NH$ (?) (ENGLER, *A.* 142, 7...). *Bildung.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und 7—8 Vol. alkoholischem Ammoniak bei ... bis 140° (ENGLER, *A.* 144, 72). — Schweres Oel, in Wasser wenig löslich. Siedet ... 194° nicht ohne Zersetzung. Seine Salze sind zerfliefslich. — $(C_6H_9Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethyldimonochlorallylamin $C_8H_{13}Cl_2N = (C_2H_5)(C_3H_4Cl)_2N$. *Bildung.* Aus Dimonochlorallylamin und C_2H_5J bei 100° (ENGLER). — Siedet über 200° nicht ohne Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Bildet zerfliefsliche Salze.

Didichlorallylamin $C_6H_7Cl_4N = (CHCl:CCl.CH_2)_2NH$ (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, ...). *Bildung.* Aus α-Tetrachlorglycid $C_3H_4Cl_4$ (S. 317) und alkoholischem Ammoniak bei 1... — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser wenig löslich. Reagirt stark alkalisch. — $C_6H_7Cl_4N.HCl$. Nadeln, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. — $C_6H_7Cl_4N.C_2H_2O_4$. Blättchen, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in heifsem.

Dimonobromallylamin $C_6H_9NBr_2 = (C_3H_4Br)_2.NH$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (SIMPSON, *A. ch.* [3] 56, 129); aus Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem NH_3 bei 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser sehr wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Geht bei anhaltenden Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 250° in Pikolin C_6H_7N über (BAEYER, *A.* 155, 290). Aus dem salzsauren Salz fällt $AgNO_3$ bromfreies AgCl. — $C_6H_9Br_2N.HgCl_2$. — $(C_6H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag.

Aethyldimonobromallylamin $C_2H_5(C_3H_4Br)_2N$. *Bildung.* Aus Dimonobromallylamin und C_2H_5J (SIMPSON). — In Wasser unlösliches Oel.

Triäthylallylphosphoniumjodür $(C_3H_5)(C_2H_5)_3PJ$. *Bildung.* Aus Triäthylphosphin und C_3H_5J (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 52). — Nadeln. — Das Sulfat krystallisirt schwer, das Platindoppelsalz krystallisirt oktaëdrisch.

α-Chlorallylalkohol $C_3H_5ClO = CH_2:CCl.CH_2.OH$. Der Essigsäureester $C_3H_4Cl.C_2H_3O_2$ entsteht aus α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 45...). — Siedep.: 140—145°.

α-Aethylchlorallyläther $C_5H_9ClO = CH_2:CCl.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin und alkoholischem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323); aus Aethyldichlorhydrin (Additionsprodukt von Chlor an Aethylallyläther S. 350) und Kali (HENRY, *B.* ... 189). — Siedep.: 110°; spec. Gew. = 1,011 bei 0°, = 0,995 bei 21,5°.

β-Chlorallylalkohol $CHCl:CH.CH_2.OH$. Der Essigsäureester $C_3H_4Cl.C_2H_3O_2$ (Siedep.: 156—159°) entsteht aus β-Epidichlorhydrin (S. 318) und alkoholischem Kaliumacetat (MARTYNOW, *B.* 8, 1318).

β-Aethylchlorallyläther $C_3H_4Cl.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin und alkoholischem Kali, neben etwas Aethylpropargyläther $C_2H_5.OC_3H_3$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324). — Siedep.: 120—125°; spec. Gew. = 1,021 bei 0°, = 0,994 bei 25°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4ClBr_2.OC_2H_5$. (Siedep.: 220°).

Mit den Chlorallylalkoholen isomer ist das Epichlorhydrin (s. d.).

Akroleïnchloräthyl $C_5H_9ClO = CH_2:CH.CHCl.OC_2H_5$. Siehe S. 360.

α-**Bromallylalkohol** $C_3H_5BrO = CH_2:CBr.CH_2.OH$. Der Methyläther $C_3H_4Br.OCH_3$ entsteht aus Methyldibromhydrin (aus Methylallyläther und Brom. S. 350) und festem Natron, neben Methylpropargyläther (HENRY, *B.* 5, 455). — Siedep.: 115—116°; spec. Gew. = 1,35 bei 10°.

α-**Aethylbromallyläther** $C_3H_4Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyldibromhydrin and Natron (HENRY, *B.* 5, 188). — Siedep.: 130—135°; spec. Gew. = 1,26 bei 12°.

β-**Bromallylalkohol** $CHBr:CH.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus dem Acetat $C_3H_4Br.C_2H_3O_2$, und festem Natron (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 1,6 bei 15°. Giebt mit PCl_5 *β*-Bromallylchlorid C_3H_4BrCl (S. 322) und mit Aetzkali Propargylalkohol C_3H_4O.

Salpetersaures *β*-**Bromallyl** $C_3H_4Br.NO_3$. *Bildung.* Aus *β*-Epidibromhydrin und alkoholischem $AgNO_3$. — Siedep.: 140—150°; Spec. Gew. = 1,5 bei 13°.

Essigsaures *β*-**Bromallyl** $C_3H_4Br.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus *β*-Epidibromhydrin und alkoholischem Kaliumacetat. — Siedep.: 163—164°; spec. Gew. = 1,57 bei 12°.

β-**Bromallyläther** $(C_3H_4Br)_2O$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von festem Kali auf *β*-Bromallylalkohol, neben Propargylalkohol (HENRY, *B.* 6, 729). — Flüssig; Siedep.: 212—215°; spec. Gew. = 1,7 bei 17°.

Aethyldibromallyläther $C_3H_3Br_2.OC_2H_5 = CHBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Propargyläthyläther und Brom (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 234).

Jodallylalkohol C_3H_5JO. *Bildung.* Durch Erwärmen von Allylalkoholjodid $C_3H_5(OH).J_2$ mit Sodalösung (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 13, 461). — Nadeln; Schmelzp.: 160°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethyltrijodallyläther $C_3H_2J_3.OC_2H_5 = CJ_2:CJ.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylpropargyläthersilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 285). — Oel.

Aethyldibromjodallyläther $C_3H_2JBr_2.OC_2H_5 = CJBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyljodpropargyläther und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 286). — Gelbes Oel.

3. Alkohole C_4H_8O.

Crotylalkohol (Crotonylalkohol) $CH_3.CH:CH.CH_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht, neben Butylalkohol und Butyraldehyd, beim Behandeln von Crotonaldehyd C_4H_6O oder Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Essigsäure und Eisenfeile (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 825). — Siedep.: 117°. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibrombutylalkohol $C_4H_8Br_2O$, einem nicht flüchtigen Oele, das beim Kochen mit Wasser in HBr und Butenylglycerin $C_4H_7(OH)_3$ zerfällt und bei der Destillation (unter 50 mm Druck) sich in HBr und Bromcrotylalkohol C_4H_7BrO (?) spaltet. Von Natriumamalgam wird es in Crotylalkohol übergeführt. — Mit HJ liefert Crotylalkohol secundäres Butyljodid.

Crotyljodid C_4H_7J. *Bildung.* Beim Behandeln von Butenylglycerin $C_4H_{10}O_3$ mit Jod und Phosphor (LIEBEN, ZEISEL). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 131—133°. Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer unbeständigen, krystallisirten Verbindung.

Methylisocrotyläther $C_4H_7.OCH_3 = (CH_3)_2.C:CH.OCH_3$. *Bildung.* Aus Bromisobutylen C_4H_7Br und Natriummethylat bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 705; *Ж.* 9, 163). — Siedep.: 70—74°. Zerfällt und einprocentiger Schwefelsäure bei 140° in Holzgeist und Isobutylaldehyd.

Aethylisocrotyläther $C_4H_7O.C_2H_5 = (CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromisobutylen und $C_2H_5O.Na$ bei 150° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524). — Siedep.: 92—94°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{12}O.Br_2$. Geht beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure in Isobutylaldehyd und Weingeist über (ELTEKOW, *B.* 10, 1902).

Crotylamin $C_4H_7.NH_2$. *Bildung.* Aus Isobutylenbromid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *B.* 7, 515). — Flüssig; Siedep.: 75—80° (HOFMANN, *B.* 12, 992). — $(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Schuppen, in Wasser ziemlich löslich.

4. Alkohole $C_5H_{10}O$.

1. **Valerylenhydrat** $C_5H_8.H_2O$. *Bildung.* Aus dem Acetat und festem Kali (REBOUL, *Z.* 1867, 174). — Siedep.: 115—120°.

Chlorid C_5H_9Cl = Valerylenhydrochlorid. Siehe Chloramylen (S. 327).

Das **Acetat** $C_5H_9.C_2H_3O_2$ entsteht, neben Valerylendiacetat $C_5H_8(C_2H_4O_2)_2$, bei der Einwirkung von Silberacetat auf Valerylendihydrochlorid. — Siedep.: 135°.

Aether des Valerylenhydrates (?) $(C_5H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Valerylen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, neben **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$, eine bei 175—177° siedende, nach Pfefferminz- und Terpentinöl riechende Flüssigkeit $C_{10}H_{18}O$.

2. **Aethylvaleryloxyd** $C_5H_9O.C_2H_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>C:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromamylen $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>C:CHBr$ und alkoholischem Kali bei 150° (ELTEKOW, *Ж.* 9, 173; *B.* 10, 706). — Siedep.: 111—114°. Geht beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 130—140° in Alkohol und den Aldehyd der Methyläthylessigsäure über.

Aethylbromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromamylenbromid $C_5H_9Br_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 133, 84). — Siedep.: 177—180°; spec. Gew. = 1,23 bei 19°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150—160° entsteht daraus **Aethylpentinyläther** $C_5H_7.OC_2H_5$.

Valerylamin $C_5H_9.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben **Oxyamylamin**, aus salzsaurem Amylenglykol und NH_3 bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 89). — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

Trimethylvalerylamin $C_8H_{19}NO = C_5H_9N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Aus (rohem) Amylenbromid und Trimethylamin bei 50—60° (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1867, 806). — $(C_8H_{18}NCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Unregelmäßige Blättchen.

5. Alkohole $C_6H_{12}O$.

1. **Dimethylallylcarbinol** $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Aceton, Jodallyl und Zink (M. u. A. SAYTZEW, *A.* 185, 151; *Ж.* 8, 363). $(CH_3)_2CO + Zn + C_3H_5J = (CH_3)_2C\begin{cases}C_3H_5\\OZnJ\end{cases}$ und $(CH_3)_2C\begin{cases}C_3H_5\\OZnJ\end{cases} + 2H_2O = (CH_3)_2\begin{cases}C\,C_3H_5\\OH\end{cases} + ZnJ(OH)$ (A. SAYTZEW, *A.* 185, 175; *Ж.* 9, 17). — *Darstellung.* Man giefst sehr langsam (innerhalb zweier Tage) ein Gemisch gleicher Moleküle Aceton und Jodallyl auf granulirtes Zink, das sich in einer durch Eis gekühlten Retorte befindet. Man versetzt dann mit Wasser, destillirt, giebt zum Destillat Pottasche und trocknet das abgeschiedene Oel über Baryt. Das beigemengte Aceton kann durch $NaHSO_3$ entfernt werden. — Siedep.: 119,5° (cor.); spec. Gew. = 0,8438 bei 0°, = 0,830 bei 18° (gegen Wasser von 0°). Riecht campherartig. Wird in der Kälte nicht fest. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Wasser zu einem **Hydrat** $C_6H_{12}O + H_2O$, das bei 116—117° siedet. Chromsäurelösung oxydirt zu Ameisensäure, Aceton und β-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$. Mit überschüssiger Chromsäure entstehen CO_2, Essigsäure und Aceton. — Chamäleonlösung liefert mehr β-Oxyisovaleriansäure und daneben Ameisensäure und Oxalsäure (Schirokow, *Ж.* 11, 410).

Chlorid $C_6H_{11}Cl$. Siedet bei 109—114° unter theilweiser Zersetzung. Giebt mit alkoholischem Kali **Hexin** C_6H_{10}.

Acetat $C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 137,5° (cor.); spec. Gew. = 0,9007 bei 0°, = 0,883 bei 18,5° (gegen Wasser von 0°).

Additionsprodukte. Allyldimethylcarbinol verbindet sich direkt mit **Brom** zu $C_6H_{12}OBr_2$, einem in Wasser unlöslichen Oele. Eine ähnliche Verbindung liefert das **Acetat**: $C_6H_{11}(C_2H_3O_2).Br_2$.

2. **Dimethylisoallylcarbinol** $(CH_3.CH:CH).C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Crotonsäurechlorid und Zinkmethyl (PAWLOWSKY, *J.* 1872, 349). — Siedep.: 110—115°.

3. **Diallylhydrat** $(C_3H_5)_2.H_2O = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Diallyl- Mono- oder Dihydrojodid und Ag_2O oder aus dem Acetat und Kali (WÜRTZ, *J.* 1864, 514). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,8604—0,8625 bei 0°. Unlöslich in Wasser.

Diallyläther $(C_6H_{11})_2O$. *Bildung.* Aus Diallyl- Mono- oder Dihydrojodid und Ag_2O. — Siedep.: 180°.

Chlorid $C_6H_{11}Cl$ = Diallylhydrochlorid. Siedep.: 130—140° (S. 330).

Jodid $C_6H_{11}J$ = Diallylhydrojodid. Siedep.: 164—165° (S. 331).

Acetat $C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Diallyldihydrojodid und Silberacetat, neben Diallyldiacetat $(C_3H_5)_2(C_2H_4O_2)_2$. — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,912 bei 0°.

4. **Methylcrotylcarbinol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Allylaceton $C_3H_5.CH_2.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (CROW, *A.* 201, 42). — Flüssig. Siedep.: 138—139°; spec. Gew. = 0,842 bei 16,2° (gegen Wasser von 17,5°). Wenig löslich in Wasser. Nimmt direkt Brom auf; die Verbindung $C_6H_{12}Br_2O$ ist sehr unbeständig.

Acetat $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 147—148°.

5. Ein **Körper** $C_6H_{12}O$ oder $(C_6H_{12}O)_x$ entsteht bei der trockenen Destillation von Carnaubawachs (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62°; Siedep.: 345—354°. Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine krystallisirbare Säure $C_{27}H_{54}O_2$ (Schmelzp.: 62°).

Das krystallinische **Acetat** schmilzt bei 57°.

6. Alkohole $C_8H_{16}O$.

1. **Diäthylallylcarbinol** $(C_2H_5)_2.C(C_3H_5).OH$. *Bildung.* Aus Diäthylketon, Jodallyl und Zink (SAYTZEW, SCHIROKOW, *Ж.* 10, 393; *A.* 196, 113). — Riecht campherartig. Siedep.: 156° bei 726,7 mm; spec. Gew. = 0,8891 bei 0°; = 0,8711 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Absorbirt Brom. Wird vom Chromsäuregemisch zu Diäthylketon, CO_2, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und β-Diäthyläthylenmilchsäure $C_7H_{14}O_3$.

2. **Methylallylpropylcarbinol** $(CH_3)(C_3H_7)(C_3H_5).C.OH$. *Bildung.* Aus Methylpropylketon $CH_3.CO.C_3H_7$, Jodallyl und Zink (ZEMLIANICIN, *Ж.* 11, 401). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 159—160° bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,8486 bei 0°; = 0,8345 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in der Kälte, zu Methylpropylketon, CO_2 und β-Methylpropyläthylenmilchsäure $C_7H_{14}O_3$ oxydirt.

7. Alkohole $C_{10}H_{20}O$.

1. **Allyldipropylcarbinol** $C_3H_5.(C_3H_7)_2.C(OH)$. *Bildung.* Aus Butyron $(C_3H_7)_2.CO$, Jodallyl und Zink (P. u. A. SAYTZEW, *Ж.* 10, 339; *A.* 196, 109). — Flüssig; Siedep.: 192° (i. D.) bei 769 mm; spec. Gew. = 0,8602 bei 0°, = 0,8427 bei 24° (gegen Wasser von 0°). Mischt sich nicht mit Wasser. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Butyron, CO_2, Propionsäure und Buttersäure, während mit $KMnO_4$ Oxalsäure und β-Dipropyläthylenmilchsäure $C_9H_{18}O_3$ erhalten werden (SCHIROKOW).

Acetat $C_{10}H_{19}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 210° (i. D.) bei 751,2 mm; spec. Gew. = 0,8903 bei 0°, = 0,8733 bei 21° (gegen Wasser von 0°).

Additionsprodukt $C_{10}H_{20}O.Br_2$.

2. Dem S. 103 beschriebenen **Isocaprinalkohol** kommt wohl eher die Formel $C_{10}H_{20}O$ zu, da er durch Oxydation in eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeht (BORODIN, *B.* 5, 481).

3. **Menthol** $C_{10}H_{20}O$. Siehe Campherarten.

8. Alkohol $C_{15}H_{30}O$ (?).

Vorkommen. Der in kaltem Aether leicht lösliche Antheil des **Wachses** von Ficus gummiflua entspricht der Formel $C_{15}H_{30}O$ (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Warzenförmige Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 73°.

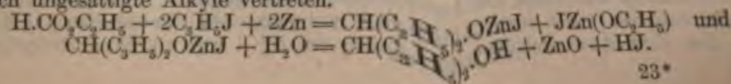
9. Alkohol $C_{24}H_{48}O$.

Cerosin. *Vorkommen.* Auf der Rinde des violetten Zuckerrohrs (AVEQUIN, *A.* 37, 170; DUMAS, *A.* 37, 222; LEWY, *A. ch.* [3] 13, 451). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 82°; spec. Gew. = 0,961 bei 16°. Löst sich nicht in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Wenig löslich in kochendem Aether, fast gar nicht in kaltem. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250° krystallinische **Cerosinsäure** $C_{24}H_{48}O_2$ (?), die bei 93,5° schmilzt.

VI. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

Der gebromte Allylalkohol $C_3H_4Br.OH$ verliert beim Behandeln mit Aetzkali HBr und geht in Propargylalkohol C_3H_4O über. Den Bromiden $C_nH_{2n-1}Br_3$ wird durch alkoholisches Kali ebenfalls Bromwasserstoff entzogen unter Bildung von $C_nH_{2n-2}Br_2$. Lässt man auf Letztere noch einmal alkoholisches Kali einwirken, so entstehen entweder gebromte Aether $C_nH_{2n-2}Br.OC_2H_5$ oder die Aether $C_nH_{2n-3}.OC_2H_5$.

Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ entstehen ferner bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und ungesättigten Alkyljodüren auf Ameisensäure- oder Essigsäureester und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser. Es wird hierbei der doppelt gebundene Sauerstoff im CO.OH durch ungesättigte Alkyle vertreten.



$$H.CO_2C_2H_5 + 2C_3H_5J + 2Zn = CH(C_3H_5)_2.OZnJ + JZn(OC_2H_5) \quad \text{und}$$
$$CH(C_3H_5)_2OZnJ + H_2O = CH(C_3H_5)_2.OH + ZnO + HJ.$$

Die Alkohole $C_nH_{2n-2}O$, sowie ihre Aether, nehmen direkt 4 Atome Brom auf. Diejenigen von ihnen, welche die Gruppe C : CH enthalten, erzeugen in ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung Niederschläge, ganz analog den Carbüren C_nH_{2n-2}. Die Oxydation der tertiären Alkohole $(C_nH_{2n-1})_2.(C_nH_{2n+1}).C.(OH)$ erfolgt in der Weise, dass die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung losgelöst werden. Es entstehen zunächst (mit $KMnO_4$) zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, welche bei weiterer Oxydation (mit CrO_3) Fettsäuren $(C_nH_{2n+1})CO_2H$ liefern (SOROKIN, Ж. 11, 393).



$$\begin{matrix}CH_2:CH.CH_2\\CH_2:CH.CH_2\end{matrix}\Big\rangle C(CH_3).OH \text{ giebt } \begin{matrix}CO_2H.CH_2\\CO_2H.CH_2\end{matrix}\Big\rangle C(CH_3).OH \text{ und dann } CH_3.CO_2H.$$

Mit den Alkoholen $C_nH_{2n-2}O$ isomer ist eine Reihe alkoholartiger Körper, denen aber eine ringförmige Struktur zuzuschreiben ist. Es gehören hierher Borneol (Borneo-Campher) und verschiedene ätherische Oele. Diese verbinden sich nicht direkt mit Brom. Sie sind als Additionsprodukte aromatischer Körper zu betrachten und bei den Campherarten beschrieben.

1. Propargylalkohol $C_3H_4O = CH : C.CH_2.OH$.

Bildung. β-Bromallylalkohol (S. 353) wird mit festem Kali und wenig Wasser gekocht. Man sättigt hierauf das Kali mit CO_2 und destillirt mit Wasser. Aus dem Destillat wird der Alkohol durch Pottasche abgeschieden und über CaO entwässert (HENRY, *A.* 5, 569). — Angenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 114—115°; spec. Gew. = 0,963 bei 21°. In Wasser löslich. Giebt in ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen zeisiggelben Niederschlag $(C_3H_3O)_2Cu_2$, der beim Erhitzen explodirt und mit verdünnten Säuren Propargylalkohol regenerirt. Die Silberverbindung $C_3H_3AgO_2$ ist weiſs.

Propargylalkohol verbindet sich lebhaft mit Baryt zu $(C_3H_3O)_2Ba.C_3H_4O$. Kleine Blättchen. — Beim Erhitzen mit Aetzkali zerfällt der Alkohol glatt in Ameisensäure und Acetylen. Er verbindet sich direkt mit Brom und mit HBr zu Bromallylalkohol.

Chlorid C_3H_3Cl. *Bildung.* Aus $C_3H_3.OH$ und PCl_3 (HENRY, *B.* 8, 398). — Siedep.: 65°; spec. Gew. = 1,0454 bei 5°.

Bromid C_3H_3Br. *Bildung.* Aus $C_3H_3.OH$ und PBr_3, neben $C_3H_4Br_2$ (HENRY, *B.* 6, 728). — Siedep.: 88—90°; spec. Gew. = 1,52 bei 20°, = 1,59 bei 11°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_3Br_3$ und $C_3H_3Br_5$ (S. 320) (HENRY, *B.* 7, 761).

Jodid C_3H_3J. *Bildung.* Aus $C_3H_3.OH$, Jod und rothem Phosphor. — Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Bräunt sich am Lichte. Schmelzp.: 48—49°. Nicht flüchtig.

Methyläther $C_3H_3.OCH_3$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$, Holzgeist und Aetzkali (LIEBERMANN, *A.* 135, 287). Durch Kochen von $C_3H_5Br_2.OCH_3$ (aus Methylallyläther und Brom) mit alkoholischem Kali (HENRY, *B.* 5, 455). — Siedep.: 61—62°; spec. Gew. = 0,83 bei 12,5°. Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen citronengelben, gallertartigen Niederschlag $C_3H_2Ag.OCH_3$, aus dem durch Behandeln mit einer Lösung von Jod in Jodkalium

Methyljodpropargyläther $C_3H_2J.OCH_3$ entsteht. Dieser bildet Nadeln, die bis gegen + 12° fest bleiben.

Aethyläther $C_3H_3.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim mehrstündigen Kochen von Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ (S. 320) oder Brompropylenbromid $C_3H_5Br.Br_2$ (LIEBERMANN, *A.* 135, 278), Trichlorhydrin (BAEYER, *A.* 138, 196), Chlorpropylenbromid oder Chlordibromhydrin $C_3H_5ClBr_2$ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 372), Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ oder Allylendibromid $C_3H_4.Br_2$ (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 230) mit alkoholischem Kali. — *Darstellung.* Man kocht Tribromhydrin mit stark überschüssigem Aetzkali, aber nur so viel Alkohol, dass dieser zur Lösung des Kalis in der Siedehitze eben hinreicht. Hierauf wird destillirt und der zuerst übergehende Alkohol mit $AgNO_3$ gefällt. Den Silberniederschlag übergieſst man mit NH_3, wäscht mit H_2O und destillirt ihn mit verd. H_2SO_4 (L., K.). — Aethyldibromhydrin $C_3H_5Br_2.OC_2H_5$ (aus Aethylallyläther und Brom) wird mit alkoholischem Aetzkali gekocht (HENRY, *B.* 5, 274). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80° (L., K.); spec. Gew. = 0,83 bei 7° (H.). Etwas in Wasser löslich, in allen Verhältnissen in Alkohol. Zerfällt leicht beim Erhitzen mit 1procentiger Schwefelsäure auf 140° in Weingeist und Propargylalkohol (ELTEKOW, *B.* 10, 1903). Verbindet sich direkt mit Brom zu Aethyldibromallyläther $C_3H_3Br_2.OC_2H_5$, welcher beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wieder in $C_3H_3O.C_2H_5$ übergeht.

$(C_3H_2Ag.OC_2H_5)_2.AgNO_3$. *Darstellung.* Eine concentrirte $AgNO_3$-Lösung wird tropfenweise in die alkoholische Lösung des Aethylpropargyläthers gegossen. — Krystallflitter. Löslich in sehr viel Alkohol. Geht durch Ammoniak in die amorphe Verbindung $C_3H_2AgO.C_2H_5$ über. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von AgCl wird durch Aethylpropargyläther

ein weifser, käsiger Niederschlag $(C_3H_2AgO.C_2H_5)_2.AgCl$ gefällt, dem durch NH_3 alles AgCl entzogen werden kann. — $(C_3H_2OC_2H_5)_2.Cu_2$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Die amorphe Silberverbindung $C_3H_2Ag.OC_2H_5$ giebt, beim Behandeln mit einer Lösung von Jod in KJ, den bei niederer Temperatur krystallisirenden **Aethyljodpropargyläther** $C_3H_2J.OC_2H_5$. Beim Vermischen des Silbersalzes mit ätherischer Jodlösung entsteht öliger **Aethyltrijodallyläther** $C_3H_2J_3.OC_2H_5$.

Isoamyläther $C_3H_3.OC_5H_{11}$. — Siedep.: 140—145°; spec. Gew. = 0,84 bei 12° (HENRY, *B.* 5, 455).

Essigsäurepropargylester $C_3H_3.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Propargylalkohol (HENRY, *B.* 6, 729). — Siedep.: 124—125°; spec. Gew. = 1,0031 bei 12°.

2. Pentinylalkohol C_5H_8O.

Aethylpentinyläther $C_5H_7O.C_2H_5$ entsteht beim Behandeln von Aethyl-Bromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (S. 354) mit alkoholischem Kali bei 150—160° (REBOUL, *A.* 133, 86). — Flüssig; Siedep.: 125—130°. Leichter als Wasser. Verbindet sich lebhaft mit Brom, Jod und Haloïdsäuren.

3. Diallylcarbinol $C_7H_{12}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.CH(OH)$.

Bildung. Aus Ameisensäureäthylester, Jodallyl und Zink (M. SAYTZEW, *A.* 185, 129); auch aus Ameisenester, Jodallyl, Jodäthyl und Zink (KANONNIKOW, A. SAYTZEW, *A.* 185, 148). — *Darstellung.* 1 Vol. Ameisenester und 2 Vol. Jodallyl werden allmählich auf überschüssiges Zink gegossen. Die Mischung bleibt über Nacht bei 0° stehen und wird dann mit Wasser destillirt. Das ölige Destillat wird über Pottasche entwässert.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 151° (cor.); spec. Gew. = 0,8758 bei 0°; = 0,8644 bei 12° (H_2O von 0° = 1). In Wasser beinahe unlöslich. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Der Alkohol, sowie seine Aether, verbinden sich direkt mit 4 At. Brom.

Chlorid $C_7H_{11}.Cl$. *Bildung.* Aus Diallylcarbinol und PCl_5. — Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 144°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Hepton C_7H_{10}.

Methyläther $CH_3.C_7H_{11}O$. Siedep.: 135—136° bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,8258 bei 0°; = 0,8096 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Wird von verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte zu β-Methoxylglutarsäure $CH_3O.CH(CH_2.CO_2H)_2$ oxydirt (RIABININ, *Ж.* 11, 395).

Aethyläther $C_2H_5.C_7H_{11}O$. Siedep.: 143—144° bei 759 mm; spec. Gew. = 0,8218 bei 0°; = 0,8023 bei 20° (gegen Wasser von 0°) (RIABININ). Nimmt direkt 4 Atome Brom auf.

Essigsäureester $C_7H_{11}.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid bei 160°. — Siedep.: 169,5° (cor.); spec. Gew. = 0,9167 bei 0°; = 0,8997 bei 17,5° (gegen Wasser von 0°).

Tetrabromid $C_7H_{12}O.Br_4 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.CH(OH)$. *Bildung.* Aus Diallylcarbinol und Brom. — Nicht flüchtiges Oel. — Versetzt man eine ätherische Lösung des Essigesters mit (4 At.) Brom, so entsteht die syrupartige Verbindung $C_7H_{11}Br_4.C_2H_3O_2$. Aus ihr kann durch Silberacetat der Ester $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$ erhalten werden.

4. Methyldiallylcarbinol $C_8H_{14}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.C(CH_3).OH$.

Bildung. Durch Kochen von 1 Mol. Essigsäureäthylester und 2 Mol. Jodallyl mit Zink und Destilliren des Produktes mit Wasser (SOROKIN, *A.* 185, 169; *Ж.* 9, 12). — Siedep.: 158,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8638 bei 0°; = 0,8523 bei 13° (gegen H_2O von 0°). Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von $KMnO_4$ zu CO_2 und β-Methoxylglutarsäure $C_6H_{10}O_5$ (SOROKIN, *Ж.* 11, 388).

Essigsäureester $C_8H_{13}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 177,3° (cor.); spec. Gew. = 0,8997 bei 0°; = 0,8872 bei 15° (gegen H_2O von 0°).

Tetrabromid $C_8H_{14}Br_4O = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.C(CH_3).OH$.

5. Alkohole $C_{10}H_{18}O$.

1. **Divalerylenhydrat** (?) $C_{10}H_{18}O$. *Bildung.* Man schüttelt Valerylen C_5H_8 mit Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, fügt Wasser hinzu und trocknet die ölige Schicht über KHO oder K_2CO_3 (REBOUL, *A.* 143, 373). — Stark riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175—177°. In Wasser unlöslich. REBOUL hält den Körper für einen Aether $(C_5H_9)_2O$.

2. **Diallylpropylcarbinol** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* **Aus (norm.) Buttersäure**äthylester, Jodallyl und Zink (P. und A. SAYTZEW, Ж. 10, 272; *A.* **193, 362**). — **Siedep.:** 194° bei 756,7 mm; spec. Gew. = 0,8707 bei 0°; = 0,8564 bei 20° (**gegen Wasser von 0°**). Zersetzt sich bei öfterem Destilliren unter Wasserabscheidung. **Bei der Oxydation mit** Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure, Buttersäure u. a. **Säuren. Unlöslich in** Wasser. Verbindet sich begierig mit Brom zu einer sehr **unbeständigen Verbindung.**

3. **Diallylisopropylcarbinol** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* **Aus Isobuttersäure**äthylester, Jodallyl und Zink (RIABININ, SAYTZEW, Ж. 11, 29; *A.* **197**, 70). — **Flüssig.** Siedep.: 182—185° (i. D.); spec. Gew. = 0,8647 bei 0°; = 0,8512 **bei 20° (gegen Wasser** von 0°). Oxydirt sich beim Stehen an der Luft. **Giebt beim Kochen mit Chromsäure**gemisch CO_2 und Essigsäure.

VII. Alkohol $C_nH_{2n-4}O$.

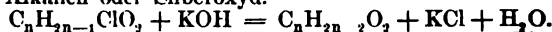
Anthemol $C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen. Der über 220° siedende Antheil des römischen **Kamillenöls besteht** aus dem Angelika- und Tiglinsäureester des Anthemols (KOEBIG, *A.* **195, 104**). — **Dicke** campherartig riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei **213,5—214,5°. Wird** vom Chromsäuregemisch sehr lebhaft angegriffen und zu CO_2 und **Wasser verbrannt.** Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen p-Toluylsäure **und Terephtalsäure.**

Acetat $C_{10}H_{15}.C_2H_3O_2$. Dickflüssig. Siedep.: 234—236°. **Wird von Kalilauge in** Essigsäure und Anthemol zerlegt.

VIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen bei der Zersetzung **der substituirten** Fettsäuren durch Alkalien oder Silberoxyd.

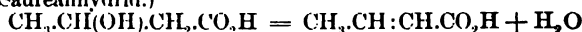


$$C_nH_{2n-1}ClO_2 + KOH = C_nH_{2n-2}O_2 + KCl + H_2O.$$

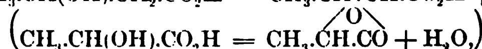
Schon beim Kochen mit viel Wasser spaltet sich ein kleiner Theil **der monosubstituirten** Fettsäuren in Haloïdwasserstoff und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. **Eine zweite allgemeine** Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ besteht im Entziehen **der Elemente des** Wassers aus den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3 = C_nH_{2n-1}(OH)O_2$.

$$C_4H_8O_3 = C_4H_6O_2 + H_2O.$$

Man bewirkt die Wasserentziehung durch Destillation der Säure, **vorausgesetzt, dass** die Hydroxylgruppe nicht neben dem Carboxyl gelagert ist. (In **letzterem Falle entsteht** meist ein Säureanhydrid.)



$$CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H = CH_3.CH:CH.CO_2H + H_2O$$



$$\left(CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.\overset{O}{CH.CO} + H_2O,\right)$$

Oder man behandelt die Ester der Oxysäuren mit PCl_3.

Die höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ (von $C_{15}H_{28}O_2$ an) **finden sich, ganz wie** die höheren Fettsäuren, an Glycerin gebunden in Fetten pflanzlichen **und thierischen Ursprungs.** Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ verbinden sich direkt **mit Chlor oder** Brom. Wasserstoff wird von ihnen nicht immer direkt aufgenommen. **Dagegen gelingt** es meist Haloïdsäuren (besonders HBr und HJ) an sie anzulagern, **wenn man überschüssige** und höchst concentrirte Haloïdsäuren anwendet.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ **viel Analogie** mit den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Die niederen Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ **sind unzersetzt** flüchtig, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Mit steigendem **Molekulargewicht** erhebt sich der Siedepunkt und nimmt die Löslichkeit in Wasser ab. **Gleichzeitig vermindert** sich das specifische Gewicht.

Die kohlenstoffreichen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind nicht unzersetzt **flüchtig und in** Wasser unlöslich. Bemerkenswerth ist, dass die natürlich vorkommenden **letzten Glieder** der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ durch wenig salpetrige Säure in isomere, **krystallisirte Säuren übergeführt** werden. Auch ist für sie charakteristisch die Löslichkeit **ihrer Bleisalze in Aether.** (Unterschied und Trennung von den höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$).

Aetherifikation der ungesättigten Säuren siehe S. 184.

1. **Akrylsäure** $C_3H_4O_2 = CH_2:CH.CO_2H$.

Bildung. Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A.* **114, 204**); **bei der** Destillation von hydrakrylsauren Salzen (BEILSTEIN, *A.* 122, 372); **aus β-Jodpropionsäure** und alkoholischem Kali (SCHNEIDER, ERLENMEYER, *B.* 3, 339); **aus β-Dibrompropion-**

säure mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 241); aus Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2$ (aus Butyrchloral) und Wasser bei 180° (?) (PINNER, *B.* 7, 66). — *Darstellung.* Aus dem Aldehyd (Akroleïn) und Ag_2O (REDTENBACHER, *A.* 47, 125). Akroleïn im 3fachen Volumen Wasser gelöst, wird allmählich auf in Wasser vertheiltes Silberoxyd gegossen. Hierbei sind die Gefäſse vor Licht zu schützen. Man erhitzt zum Sieden, versetzt mit Na_2CO_3 bis zu alkalischer Reaktion, verdampft zur Trockne und destillirt mit Schwefelsäure (CLAUS, *A. Spl.* 2, 123). Die freie Säure erhält man durch Behandeln des mit gleichviel Sand gemischten Bleisalzes bei 170°, mit trocknem Schwefelwasserstoff. — β-Jodpropionsäure wird mit der äquivalenten Menge PbO innig gemischt, das Gemenge mit etwas PbO überschichtet und über freiem Feuer destillirt (WISLICENUS, *A.* 166, 2).

Stechend nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch; schmilzt bei + 7—8°; Siedep.: 140° (LINNEMANN, *A.* 171, 294). Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Wird von Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 125, 317) und ebenso beim Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Essigsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, 376). Beim Oxydiren mit Chromsäure oder Salpetersäure wird keine Essigsäure gebildet (LINNEMANN). Verbindet sich direkt mit Brom zu $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure, mit HJ bei 130° zu β-Jodpropionsäure (WISLICENUS, *A.* 166, 1). Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von Akrylsäure mit Salzsäure entsteht β-Chlorpropionsäureester (LINNEMANN, *A.* 163, 96). Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu Chlormilchsäure.

Salze: CLAUS; CASPARY, TOLLENS. — $NaC_3H_3O_2$. Mikroskopische Nadeln; 100 Thl kalter Alkohol (von 99%) lösen 0,7 Thl. Salz (ZOTTA. *A.* 192, 105). Leicht löslich in 80procentigem Alkohol. Schmilzt über 250° unter Zersetzung (LINNEMANN). Geht beim Erhitzen mit wässrigem Natron auf 100° in Hydrakrylsäure und Aethylenmilchsäure über (LINNEMANN, *B.* 8, 1095). — KĀ. Sehr zerflieſslich (CL.). — $Ca\bar{A}_2$. Nadeln (C., T.). — $Sr\bar{A}_2$. Sehr lösliche, kleine, rhombische Tafeln (C., T.). — $Zn\bar{A}_2$. Kleine Schüppchen (Cl.). — $Pb\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln (charakteristisch), löslich in Alkohol. — AgĀ. Wird durch Fällen als käsiger Niederschlag erhalten, der aus kochendem Wasser in Prismen krystallisirt.

Methylester $CH_3.C_3H_3O_2$. *Bildung.* Aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureester mit Zink und Schwefelsäure. — Siedep.: 80—85° (CASPARY, TOLLENS).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3O_2$. *Darstellung.* Wie der Methylester. — Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 0,9252 bei 0°; = 0,9136 bei 15° (CASPARY, TOLLENS).

Allylester $C_3H_5.C_3H_3O_2$. Siedep.: 119—124° (CASPARY, TOLLENS).

Aldehyd der Akrylsäure (Akroleïn) C_3H_4O = CH_2:CH.CHO (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 1; GEUTHER, HÜBNER, *A.* 114, 35). *Bildung.* Aus Glycerin durch Wasserentziehung. $C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O$; daher auch bei der trocknen Destillation der Fette. — Bei der Destillation von Acetonbromid $C_3H_6O.Br_2$ (LINNEMANN, *A.* 125, 310); aus Dijodaceton und AgCy (SIMPSON, *Z.* 1867, 376). Beim Verpuffen von 10 Vol. Aethylen mit 62—65 Vol. Sauerstoff im Eudiometer (MEYER, *J. pr.* [2] 10, 113). — *Darstellung.* Man destillirt 1 Thl. möglichst wasserfreies Glycerin mit 2 Thln. $KHSO_4$ und fängt das Destillat, über viel $CaCl_2$, in einer im Kältegemisch befindlichen Vorlage auf (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 180).

Aeuſserst heftig riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. — Siedep.: 52,4°. Löslich in 2—3 Thln. Wasser. Wandelt sich leicht in ein amorphes (isomeres?) Harz (Disakryl) um, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien löst. Oxydirt sich leicht an der Luft zu Akrylsäure; reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) oxydirt zu Glykol- und Oxalsäure (CLAUS, *A. Spl.* 2, 118). Wird von Zink und Salzsäure zu Allylalkohol und Akropinakon $C_6H_{10}O_2$ reducirt. PCl_5 erzeugt Allylidenchlorid $C_3H_4Cl_2$ neben isomerem β-Epidichlorhydrin und Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$. Verbindet sich mit trocknem Salzsäuregas zu β-Chlorpropionsäurealdehyd. Salzsäuregas in ein Gemisch von Akroleïn und absolutem Alkohol geleitet, bildet Diäthylchlorhydrin $C_3H_5Cl(OC_2H_5)_2$ (ALSBERG, *J.* 1864, 495).

Polymere Modifikationen. 1. Metakroleïn. *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Chlorpropionsäurealdehyd (salzsaures Akroleïn) mit gleich viel festem Kali (nicht Natron). — Gewürzhaft riechende Krystalle; Schmelzp.: 50°. Geht beim Destilliren zum Theil in Akroleïn über. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heiſsem, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Reducirt sehr wenig die ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. Trocknes Salzsäuregas verbindet sich mit Metakroleïn zu β-Chlorpropionaldehyd, beim Erwärmen mit wässriger concentrirter Salzsäure geht es in gewöhnliches Akroleïn über. PCl_5 erzeugt Allylidenchlorid.

2. Disakryl (siehe oben).

3. Akroleïnharz (G., C.). Durch 8tägiges Erhitzen von **Akroleïn mit 2—3 Vol.** Wasser auf 100° wird ein braunes Harz gebildet, das bei 60° **zu schmelzen beginnt.** Es löst sich nicht unbedeutend in heifsem Wasser, leicht in Alkohol **oder Aether. Reducirt** in der Wärme ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. **Entwickelt bei 100°** Akroleïn.

4. Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ (CLAUS, *A. Spl.* 2, 120). *Bildung.* **Aus Akroleïn** und alkoholischem Kali, auch durch wässriges Kali oder Ag_2O **und Akroleïn.** — Gelb, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol **oder Aether. Reagirt** schwach sauer. — $Na.C_{18}H_{23}O_6$. Braun, amorph. — $Ca(C_{18}H_{23}O_6)_2$. **Gelber, flockiger Niederschlag,** in Wasser und Alkohol unlöslich. — Das Baryumsalz ist **amorph, in Wasser** und Alkohol leicht löslich; es wird durch CO_2 zersetzt.

Akroleïnammoniak $C_6H_9NO + \frac{1}{2}H_2O$ (HÜBNER, GEUTHER). *Darstellung.* Die Dämpfe des rohen Akroleïns werden in conc. wässriges Ammoniak **geleitet, das überschüssige** Ammoniak durch Verdunsten bei gelinder Wärme entfernt und der **Rückstand mit Aetheralkohol** gefällt (CLAUS, *A.* 130, 186). — Roth, amorph. Löst sich nicht **in kaltem Alkohol oder** Aether, schwer in heifsem Alkohol, leicht in Wasser oder Säuren. **Zerfällt bei der trockenen** Destillation zunächst in eine nicht flüchtige, sauerstoffhaltige **Base** (CLAUS, *A.* 158, 222) und dann in Pikolin und Wasser (BAEYER, *A.* 155, 283). — **Akroleïnammoniak** verbindet sich direkt mit Säuren zu amorphen braunen Salzen.

$(C_6H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Akrothialdin $C_9H_{18}NS_2.5H_2O$ (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 29). *Bildung.* **Aus Akroleïn** und wässrigem Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)HS$, bei 0°. — Undeutlich **krystallinisch, unlöslich** in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, sehr wenig löslich **in CS_2. Verliert** im Vacuum $2H_2O$.

Thiocarbaminsaures Diallylidenammonium $NH_2.CS_2.N(C_3H_4)_2$ (MULDER, *A.* 168, 237). *Bildung.* Aus thiocarbaminsaurem Ammoniak und **wässriger Akroleïnlösung.** — Amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Sulfoakroleïnschwefligsaures Natrium $C_3H_4O.2NaHSO_3 = CH_2.CH(NaSO_3).CH(OH)(NaSO_3)$. *Bildung.* Aus Akroleïn und $NaHSO_3$ (MÜLLER, *B.* 6, 1445). — **Krystallwarzen;** entwickelt mit Säuren SO_2, aber kein Akroleïn. Durch NH_3 **und $BaCl_2$ wird** nur die Hälfte der schwefligen Säure als $BaSO_3$ gefällt; es bleibt der **Aldehyd der α-Sulfopropionsäure** (Akroleïnsulfonsäure). Natriumamalgam führt die **sulfoakroleïnschweflige** Säure in Oxypropansulfonsäure über. Silberoxyd oxydirt zu **α-Propionsulfonsäure.**

Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH(OH)(OC_2H_5)$. *Bildung.* **Aus salzsaurem** Akroleïn und Natrium-Alkoholat (S. 267).

Akroleïnchloräthyl $CH_2:CH.CH\langle{Cl \atop OC_2H_5}$ (Siedep.: 115—120°) **und Akroleïnacetal** $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep.: 140—145°) entstehen bei der **Einwirkung von Natriumalkoholat** auf Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ bei 120° (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 181).

Akroleïnchloracetyl $C_3H_4O.2C_2H_3OCl$. *Bildung.* Aus Akroleïn **und Chloracetyl** bei 100° (ARONSTEIN). — Siedep.: 140—145°.

Essigsaures Akroleïn $C_3H_4O.C_4H_6O_3$. *Bildung.* Aus Akroleïn **und Essigsäure-Anhydrid** bei 100° (HÜBNER, GEUTHER). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = **1,076 bei 22°.**

α-Chlorakrylsäure $C_3H_3ClO_2 = CH_2:CCl.CO_2H$. *Bildung.* **α-Dichlorpropionsaures** Silber zerfällt beim Kochen glatt in AgCl und α-Chlorakrylsäure (**BECKURTS, OTTO,** *B.* 9, 1879; 10, 265, 1948); $CH_3.CCl_2.CO_2Ag = AgCl + CH_2:CCl.CO_2H$. **Man destillirt und** rektificirt die Säure über wasserfreiem Kupfervitriol. — Siedet nicht **unzersetzt bei 176** bis 181°. In Wasser, Alkohol, Aether, in jedem Verhältniss löslich. **Durch Kochen mit** Silberoxyd und Wasser geht die Säure in Brenztraubensäure über. $CH_2:CCl.CO_2Ag + H_2O = CH_3.CO.CO_2H + AgCl$. Durch Natriumamalgam wird sie in **Propionsäure übergeführt.** Mit conc. HCl auf 120—150° erhitzt, geht sie in **α-Dichlorpropionsäure** $CH_3.CCl_2.CO_2H$ über. Mit Alkohol und HCl erhält man direkt **α-Dichlorpropionsäureester.**

Salze: BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 1951. Die Salze zersetzen sich, beim **Abdampfen ihrer wässrigen** Lösungen, unter Abspaltung von Chlormetall und Bildung syrupöser Körper. — $Na.C_3H_2ClO_2 + H_2O$. Lange flache Nadeln. — $K\bar{A} + H_2O$. Tafeln und Prismen; in **Wasser sehr leicht löslich.** — $Ca\bar{A}_2 + 7H_2O$. Pulver. Wird aus wässriger Lösung durch absoluten **Alkohol, als Pulver** mit $2H_2O$ gefällt. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Bleibt beim Verdunsten der wässrigen **Lösung gallertartig** zurück. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt. — $Ag\bar{A}$. In Wasser **reichlich lösliche,** kleine Blättchen. Aeufserst leicht zersetzbar.

β-Chlorakrylsäure $CHCl:CH.CO_2H$. *Bildung.* **Trichlormilchsäureester geht beim** Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung in **β-Chlorakrylsäureester**

über (PINNER, A. 179, 85). Bei anhaltendem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Chloralid mit Zink und Salzsäure (WALLACH, A. 193, 28). Beim Kochen des β-Dichlorpropionsäurechlorids mit alkoholischem Kali (WERIGO, MELIKOW, B. 10, 1499). — Blätter, Schmelzp.: 84—85° (WALLACH); Schmelzp.: 64—65° (WERIGO, MELIKOW). Verbindet sich mit HCl bei 100° zu β-Dichlorpropionsäure. Identisch mit α-Chlorakrylsäure (?). Das Baryumsalz zersetzt sich beim Abdampfen (P.). Nach WALLACH (A. 203, 94) bleibt β-Chlorakrylsäure beim Erhitzen mit Baryt auf 130° unzersetzt.

$Ag.C_3H_2ClO_2$. Nadeln (WALLACH).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2ClO_2$. Siedep.: 143—145° (WALLACH).

α-**Dichlorakrylsäure** $C_3H_2Cl_2O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von kalten, wässrigen, Alkalien auf Mucochlorsäure. $C_4H_2Cl_2O_3 + H_2O = C_3H_2Cl_2O_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) (BENNETT, HILL, B. 12, 656). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 85—86°. Verflüchtigt sich rasch an der Luft. In Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ sehr leicht löslich, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff. Verbindet sich nicht mit Brom. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Chloracetylen C_2HCl und Malonsäure $C_3H_4O_4$.

$K.C_3HCl_2O_2$. — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr lösliche Nadeln. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Blättchen, löslich in etwa 16 Thln. kaltem Wasser. — $Ag\bar{A}$.

β-**Dichlorakrylsäure** $CCl_2:CH.CO_2H$ (?). Entsteht, neben β-Monochlorakrylsäure, bei der Reduktion von Chloralid mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WALLACH, A. 193, 20). Man erhält eine größere Ausbeute an Säure, wenn man nicht alles angewandte Chloralid zersetzt (WALLACH, A. 203, 84). Man destillirt den Alkohol und die Aetherarten ab, versetzt den aus Zinksalzen bestehenden Rückstand mit conc. HCl und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, aus dem sich Krystalle ausscheiden, die man in Chloroform löst. Es scheidet sich β-Dichlorakrylsäure zuerst ab. — Feine Nadeln oder monokline Prismen (aus Chloroform). Sehr flüchtig, zersetzt sich aber beim Destilliren. Schmelzp.: 76—77°. Ueber den Schmelzpunkt (bis 120°) erhitzt, dann langsam auf 60° und hierauf rasch abgekühlt, erniedrigt die Substanz ihren Schmelzpunkt auf 63—64°. Beim Aufbewahren erhöht sich aber dieser Schmelzpunkt wieder auf 76—77°. Sehr schwer löslich in Wasser, ungemein leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Beim Erhitzen des Aethylesters der Säure mit Ag_2O auf 125° und Verseifen des Rückstandes mit Aetzkalk entsteht Malonsäure. Die Säure und ihre Ester nehmen direkt kein Brom auf. — Die Säure wird von Wasser bei 150—200° nicht angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Baryt in Chloracetylen C_2HCl, HCl und CO_2, offenbar unter vorangehender Bildung von Chlorpropiolsäure C_3HClO_2.

$K.C_3HCl_2O_2$. Tafeln. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln (A. 203, 85). — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Krystalle. — $Ag\bar{A}$. Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_3HCl_2O_2$. Siedep.: 173—175°. Wird durch Schütteln mit Kalkhydrat leicht verseift.

Chlorid $C_3HCl_2O.Cl$. Siedet über 145°.

Amid $C_3HCl_2O.NH_2$. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in Nadeln. Schmelzp.: 112—113°.

α-**Bromakrylsäure** $CH_2:CHBr.CO_2H$ (PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 333). *Bildung.* Beim Kochen von (1 Mol.) α-Dibrompropionsäure mit (3 Mol.) alkoholischem Kali. — Rechtwinklige Tafeln. Schmelzp.: 69—70°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe von HBr. Geht beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in αβ-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBrCO_2H$ über.

$KC_3H_2BrO_2$. Rhombische Tafeln.

β-**Bromakrylsäure** $CHBr:CH.CO_2H$ (WAGNER, TOLLENS, A. 171, 340). Identisch mit der α-Säure (WALLACH, A. 193, 57). *Bildung.* Aus αβ-Dibrompropionsäure (die weit leichter als α-Dibrompropionsäure zerfällt) und alkoholischem Kali. — *Darstellung.* 23 g käufliches (87 procentiges) KHO werden in 200 g Alkohol (90%) gelöst, die Lösung vom Bodensatze abgegossen und 40 g αβ-$C_3H_4Br_2O_2$ zugesetzt. Man kocht auf und filtrirt noch warm. Beim Erkalten krystallisirt $KC_3H_2BrO_2$, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die freie Säure gewinnt man aus dem Kaliumsalz durch Versetzen mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether. Ist die Einwirkung des Kalis auf Dibrompropionsäure eine zu heftige, so erhält man statt β-Akrylsäure eine Gallerte von α-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_x$. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich in concentrirter NH_3 und wird daraus durch HCl nicht gefällt (A. 171, 357). — Grofse quadratische Tafeln. Schmelzp.: 69—70°. Zersetzt sich beim Destilliren. Geht beim Aufbewahren am Lichte in einen braunschwarzen, in Wasser, Alkohol und Alkalien leicht löslichen Syrup über, unter Abgabe von HBr. Beim Stehen über Schwefelsäure, auch unter Abschluss des Lichtes, entsteht β-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_x$, eine poröse Masse, die sich leicht in conc. NH_3 löst und daraus durch Säuren in Flocken

gefällt wird (W., T., *A.* 171, 357). — β-$C_3H_3BrO_2$ verbindet sich mit rauchendem HBr bei 100° zu β-Dibrompropionsäure.

$NH_4.C_3H_2BrO_2$. Blättchen. — $Na\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht lösliche Warzen. — $K\bar{A}$. Rechtwinklige Blätter, löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Ca\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seidenglänzende Nadeln. — $Sr\bar{A}_2 + H_2O$ (?) — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mikroskopische rhombische Tafeln, in Alkohol und heißem Wasser, leicht löslich. — $Zn\bar{A}_2$. Mikroskopische Tafeln; schwer löslich in Alkohol. — $Pb\bar{A}_2$. Blättchen. — $Ag\bar{A}$. Glänzende Blättchen, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2BrO_2$. Siedep.: 155—158,5. Geht beim Erwärmen unter Abgabe von C_2H_5Br in γ-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_x$ über, ein amorpher Körper, der sich nicht in NH_3 auflöst, sondern darin nach längerer Zeit zu einer schleimigen, in Wasser unlöslichen, Masse aufschwillt.

β-Bromakrylsäure $CHBr:CH.CO_2H$ entsteht aus Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenester bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (WALLACH, *A.* **193**, 55). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 115—116°.

β-Dibromakrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ in mit Wasser angerührtes Barythydrat (JACKSON, HILL, *B.* **11**, 1673). $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3H_2Br_2O_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Aus Brompropiolsäure C_3HBrO_2 und HBr (HILL, *B.* 12, 660). — Beim Kochen von Tribrombernsteinsäure mit Wasser (PETRI, *A.* 195, 70). $C_4H_3Br_3O_4 = CO_2 + HBr + C_3H_2Br_2O_2$. — Kleine rhombische Säulen. Schmelzp.: 85—86°; siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243—250° (P.). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 3,355 Thle. Säure (P.) Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Benzol. Verflüchtigt sich langsam mit den Wasserdämpfen. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in CO_2, Bromacetylen C_2HBr und Malonsäure $C_3H_4O_4$. $C_3H_2Br_2O_2 = C_2HBr + CO_2 + HBr$. — $C_3H_2Br_2O_2 + 2H_2O = C_3H_4O_4 + 2HBr$. Verbindet sich sehr langsam mit rauchender Bromwasserstoffsäure (P.). — $Ca.(C_3HBr_2O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich (P.). — $Ba\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine viereckige Tafeln (P.). Hält $2H_2O$ (HILL, *B.* 12, 660). — $Pb\bar{A}_2$. Breite rhombisch-blättrige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $Ag\bar{A}$. Lange Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_3HBr_2O_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure (PETRI). — Flüssig; siedet unter geringer Zersetzung bei 212—214° (i. D.).

Chlorbromakrylsäure $C_3H_2ClBrO_2$. *Bildung.* Aus Brompropiolsäure C_3HBrO_2 und HCl (HILL, *B.* 12, 660). — Schmelzp.: 70°.

Bromjodakrylsäure $C_3H_2JBrO_2$. *Bildung.* Aus Brompropiolsäure und HJ (HILL, *B.* 12, 660). — Schuppen. Schmelzp.: 110°.

β-Amidoakrylsäure $CH(NH_2):CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus β-Chlorakrylsäureester und alkoholischem NH_3 bei 100° (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 97).

Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)_x$ (?). *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester und alkoholischem KCy bei 130° (KARETNIKOW, *Ж.* 9, 116). — Kurze Prismen; Schmelzp.: 180—182°. Giebt mit $FeCl_3$ einen braunrothen Niederschlag.

Eine andere **Parakrylsäure** $(C_3H_4O_2)_x$ entsteht bei kurzem Kochen einer wässrigen Lösung von β-Jodpropionsäure mit etwas überschüssigem Silberoxyd, bis die Lösung sich färbt, und metallisches Silber auszuscheiden beginnt. Das Filtrat wird durch H_2S entsilbert, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Säure bildet sich auch bei mehrtägigem Stehen von Hydrakrylsäure $C_3H_6O_3$ mit (1 Mol.) Brom (KLIMENKO, *Ж.* 12, 102). — Kleine Krystalle; Schmelzp.: 68—69°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Verbindet sich bei 150° leicht mit HJ zu β-Jodpropionsäure.

$Na_2.C_6H_8O_5$. Undeutlich krystallinisch. Zerfließlich. Schmilzt nicht bei 180°. — Das Bleisalz ist in Wasser löslich.

2. Säuren $C_4H_6O_2$. 3 isomere Formen.

1. **α-Crotonsäure** $CH_3.CH:CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359). — *Bildung.* Durch Kochen von Cyanallyl mit Kalilauge (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 273); bei der Destillation der β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (WISLICENUS, *Z.* 1869, 325); beim Kochen von α-Brombuttersäureester mit alkoholischem Kali (HELL, LAUBER, *B.* 7, 560). — Zur *Darstellung* der Säure eignen sich die zwei zuletzt angegebenen Reaktionen. — Krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln, beim Verdunsten über Schwefelsäure in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 72°; Siedep.: 180—181° (185° cor., 189° i. D.). Löslich in 12,07 Thln. Wasser bei 15° (BULK, *A.* 139, 64), in

12,47 Thln. bei 19° (KEKULÉ, *A.* 161, 112). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Crotonsäure. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom zu $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu α- und wenig β-Brombuttersäure. Ebenso mit HJ (HEMILIAN, *A.* 174, 324). Diese Additionsprodukte werden durch Natriumalgam in Buttersäure übergeführt (ALBERTI, *B.* 9, 1195). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in (2 Moleküle) Essigsäure. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu Aldehyd und Essigsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 315).

Salze: CLAUS, *A.* 131, 62. — $Na.C_4H_5O_2$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 72,6 Thln. Alkohol (97 %) bei 14° (BULK). — KĀ. Mikroskopische Krystalle; sehr zerfließlich. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schöne Krystalle (ALBERTI, *B.* 9, 1194). — $Pb\bar{A}_2$. Nadeln. — AgĀ. Käsiger Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, daraus in Körnern anschießend.

Methylester $CH_3.C_4H_5O_2$. Siedep.: 120,7°; spec. Gew. = 0,9806 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5O_2$. Siedep.: 142—143° (KRÄMER, GRODZKI).

Chlorid C_4H_5OCl. Siedep.: 123—128° (PAWLOWSKY, *B.* 5, 331).

Nitril (Allylcyanid) $C_4H_5N = CH_3.CH:CH.CN$. *Bildung.* Aus Jodallyl und KCy (CLAUS, *A.* 131, 58; RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 105). — Bei der Gährung des rohen myronsauren Kaliums (im Senfsamen), oder beim Fällen des myronsaures Salzes mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S. Durch Stehen von Senföl (Rhodanallyl) mit Wasser (WILL, KÖRNER). — Bleibt Chlorallyl mit Cyankalium und Alkohol (von 40—45%) 4 Wochen lang stehen, so bilden sich Cyanallyl-Alkoholat, Propylencyanid $CH_3.CH(CN).CH_2(CN)$, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ und Triallylamin $(C_3H_5)_3N$. — Mit wässrigem Cyankalium und Chlorallyl entstehen in der Kälte nur Cyanallyl und Brenzweinsäure (PINNER, *B.* 12, 2053). — Angenehm lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 119° (cor.); spec. Gew. = 0,8491 bei 0°; = 0,8351 bei 15° (R., T.); = 0,8398 bei 12,8° (gegen Wasser von 0°; W., K.). Giebt beim Verseifen mit Kalilauge Crotonsäure. Bleibt Cyanallyl mit rauchender Salzsäure über Nacht stehen, so wird Crotonsäureamid (?) gebildet, erwärmt man es aber 1—2 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 50—60°, so entsteht Chlorbuttersäure (PINNER). Bei der Einwirkung von Jodallyl auf KCy sollte das Nitril der β-Crotonsäure entstehen $CH_2:CH.CH_2J + KCN = CH_2:CH.CH_2.CN + KJ$. Es tritt daher bei dieser Reaktion eine Umlagerung ein. $CH_2:CH.CH_2.CN = CH_3.CH:CH.CN$. Es ergiebt sich dies nicht nur aus dem Umstande, dass das Cyanallyl durch Alkalien in α-Crotonsäure übergeht, sondern auch aus dem Verhalten des Cyanallyls gegen Oxydationsmittel. Durch Cromsäure wird Cyanallyl, ebenso wie Crotonsäure, zu Essigsäure oxydirt; mit Salpetersäure entsteht daneben noch Oxalsäure. Jodallyl und Allylalkohol liefern aber bei der Oxydation keine Essigsäure, sondern nur CO_2 und Ameisensäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 386).

Nach PINNER (*B.* 12, 2056) kommt dem Cyanallyl die Formel $CH_2:CH.CH_2.CN$ zu und findet bei der Einwirkung von Kalilauge und Salzsäure keine Umlagerung statt, sondern die gebildete Crotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ nimmt im Momente des Freiwerdens HCl, resp. H_2O, auf und bildet β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$ und β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$, welche sich weiter zerlegen. Die β-Chlorbuttersäure zerfällt in der That leicht in HCl und Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$.

Cyanallyl-Alkoholat (β-Aethoxylbuttersäurenitril) $C_4H_5N.C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von Jodallyl mit KCy und Alkohol (RINNE, *B.* 6, 389). — Siedep.: 173—174°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, Crotonsäure und NH_3; aber beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in NH_3 und β-Aethoxylbuttersäure.

Cyanallyl-Allylalkoholat $C_4H_5N.3C_3H_5.OH$ (RINNE, TOLLENS, *Z.* 1870, 401). *Bildung.* Aus Chlorallyl C_3H_5Cl, KCy und Allylalkohol. — Siedep.: 95—96°.

Isonitril $CH_3.CH:CH.NC$ oder $CH_2:CH.CH_2.NC$ (?). *Bildung.* Aus Jodallyl und AgCN (LIEKE, *A.* 112, 316). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 96—106°; spec. Gew. = 0,794 bei 17°. In Wasser etwas löslich. Zerfällt mit Alkalien in Ameisensäure und Allylamin (?).

Aldehyd $CH_3.CH:CHCHO$ (KEKULÉ, *A.* 162, 92). *Bildung.* Aus Acetaldehyd durch Condensation, unter Wasseraustritt, vermittelst Salzlösungen („Aldehydäther", LIEBEN, *A. Spl.* 1, 117) $ZnCl_2$ („Akraldehyd", BAUER, *A.* 117, 141) oder wenig Salzsäure, $COCl_2$ u s. w. (KEKULÉ). Daher auch im Vorlaufe des Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 75). — Bei der Destillation einer Lösung von Bromäthylen C_2H_3Br in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser (ZEISEL, *A.* 191, 369). Ebenso aus Acetylen und Schwefelsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 687; *Ж.* 11, 74). — *Darstellung.* Man

setzt zu reinem Aldehyd sehr wenig $ZnCl_2$ und einige Tropfen Wasser und erhitzt 1—2 Tage lang auf 100°. Der unveränderte Acetaldehyd wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das mit dem Crotonaldehyd übergangene Wasser giebt, für sich destillirt, noch etwas Crotonaldehyd. — Man erhitzt 24 Stunden lang 10 Vol. Acetaldehyd mit 1 Vol. concentrirter wässriger Natriumacetatlösung auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 820. — Anfangs obstartig, dann höchst stechend riechende Flüssigkeit; Siedep.: 104—105°; spec. Gew. = 1,033 bei 0° (B.). In Wasser ziemlich löslich. Zieht aus der Luft Sauerstoff an. Reducirt Silberoxyd, dabei in Crotonsäure übergehend. — Bleibt Crotonaldehyd mit Salzsäuregas in der Kälte stehen, so entsteht β-Chlorbuttersäure-Aldehyd. — PCl_5 erzeugt **Dichlorbutylen** $C_4H_6Cl_2$ (Siedep.: 125—127°. S. 324). Verbindet sich mit Brom zu **Dibrombuttersäurealdehyd** $C_4H_6Br_2O$, einem Oele, das bei —35° nicht erstarrt und nicht unzersetzt flüchtig ist. — Von Natriumamalgam, Zn und HCl, wird Crotonaldehyd verharzt; aus Essigsäure und Eisen entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol C_4H_8O (LIEBEN, ZEISEL).

Crotonaldehyd-Chloräthyl $C_4H_6O.C_2H_5Cl = CH_3.CH:CH.CHCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlorbutylen $C_4H_6Cl_2$ mit alkoholischem Kali, neben C_4H_5Cl (KEKULÉ, *A.* 162, 99). — Siedep.: 133—135°.

Essigsaurer Crotonaldehyd $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 130° (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 79). — Flüssig; riecht nach Fuselöl; Siedep.: 205—210°, 150—160° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,05 bei 14°. Identisch mit zweifach-essigsaurem Aldol (?) Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser leicht in Crotonaldehyd und Essigsäure.

α-Chlorcrotonsäure $C_4H_5ClO_2 = CH_3.CH:CCl.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlorbuttersäure (aus Butyrchloral) mit Zink und Salzsäure (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 37) oder besser mit Zinkstaub und Wasser (SARNOW, *A.* 164, 93). Aus Butyrchloral und alkoholischem Kali entsteht α-Chlorcrotonsäureäthylester (WALLACH, *A.* 173, 301). — *Darstellung.* 29 g Butyrchloral werden mit 42 g gelbem Blutlaugensalz und 300 g Wasser gekocht, bis alles Blutlaugensalz verschwunden ist. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht mit Aether die freie Chlorcrotonsäure aus (WALLACH, *B.* 10, 1530). — Lange Nadeln; Schmelzp.: 97,5° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2338); Siedep.: 212° (SARNOW). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 12,5° 1,97 Thl. Säure (KAHLBAUM). Sublimirt leicht. Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Chlorisocrotonsäure. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Mit Natriumamalgam entsteht Crotonsäure.

Salze: SARNOW. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen oder sechsseitige Tafeln. Sublimirbar. — $Na\bar{A}$ (bei 100°). — $K\bar{A}$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ca\bar{A}_2$. — $Ba\bar{A}_2$. Blättchen. In Wasser leichter löslich als das Calciumsalz. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Schmilzt über 100°. — $Cu\bar{A}_2$. Blaue Nadeln. Scheidet beim Erwärmen mit Wasser das basische Salz $Cu\bar{A}_2 + Cu(OH)_2$ ab, welches ein amorphes, hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver bildet. — $Ag\bar{A}$. Lange, sehr beständige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methylester $CH_3.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 160,8°; spec. Gew. = 1,0933 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 176° (SARNOW), 176—178° (WALLACH).

Chlorid $C_4H_4ClO.Cl$. Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.: 142° (SARNOW). Giebt mit (2 Mol.) Cyankalium in der Kälte cyancrotonsaures Kalium.

Amid $C_4H_4ClO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und wässrigem Ammoniak (SARNOW); beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von blausaurem Butyrchloral in absoluten Alkohol. $C_4H_5Cl_3O.CNH + 4NH_3 = C_4H_4ClO.NH_2 + 2NH_4Cl + NH_4.CN$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). — Blättchen; Schmelzp.: 107°; Siedep.: 230—240° (S.); Schmelzp.: 112° (P., K.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Nitril C_4H_4ClN. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (SARNOW). — Aetherisch riechende Flüssigkeit; Siedep.: 136°.

Aldehyd $C_4H_5ClO = CH_3.CH:CCl.COH$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf alkoholhaltigen Aldehyd, neben Butyrchloral (PINNER, *A.* 179, 3). — Flüssig; Siedep.: 147—148°. Verbindet sich mit Brom in der Kälte zu Chlordibrombuttersäurealdehyd $C_4H_5ClBr_2O$. Beim Erwärmen mit Brom entsteht Chlortribrombuttersäurealdehyd $C_4H_4ClBr_3O$ (PINNER, *B.* 8, 1323).

β-Chlorcrotonsäure, Chlortetrakrylsäure $C_4H_5ClO_2 = CH_3.CCl:CH.CO_2H$. *Bildung.* Acetylessigäther $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ giebt mit überschüssigem Phosphorchlorid PCl_5 die Chloride der β-Chlorcrotonsäure und der Chlorisocrotonsäure. Zersetzt man die Chloride mit Wasser und destillirt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst

Chlorisocrotonsäure und dann β-Chlorcrotonsäure (GEUTHER, *Z.* 1871, 237). — Feine lange Nadeln oder monokline Säulen; schmilzt unzersetzt bei 94—94,5°; Siedep.: 206—211° (G). 1 Thl. löst sich in 35,2 Thln. Wasser von 19° (G.); in 44,4 Thln. Wasser von 12,5° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2337). Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Salzsäure und Tetrolsäure $C_4H_4O_2$.

Salze: GEUTHER. — $Na.C_4H_4ClO_2 + {}^1/_2H_2O$. Dünne, blättrige Krystalle, in Wasser ungemein löslich. — $Ba\bar{A}_2$. Rhombische Oktaëder. 1 Thl. löst sich in 2,2 Thln. Wasser von 18°. — $Cu\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, dicke, blaue Krystalle.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. — Siedep.: 184° (cor.); spec. Gew. = 1,111 bei 16,5°.

Dichlor-α-Crotonsäure $C_4H_4Cl_2O_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorbuttersäure (aus Butyrchloral) mit (2 Mol.) Kali (GARZAROLLI, *B.* 9, 1209).

α-Bromcrotonsäure $C_4H_5BrO_2 = CH_3.CH:CBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrombuttersäure (aus Buttersäure) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali oder Ammoniak und auch beim Kochen der Dibrombuttersäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 15). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5°. Destillirt nicht unzersetzt. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in CS_2. Verbindet sich direkt mit Brom.

Das Kaliumsalz löst sich leicht in Alkohol. — $Ba.(C_4H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ag\bar{A}$. Fällt in Nadeln nieder. Zersetzt sich rasch beim Kochen unter Abscheidung von AgBr.

β-Bromcrotonsäure $CH_3.CBr:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von αβ-Dibrombuttersäure (aus Crotonsäure und Brom) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (MICHAEL, NORTON). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CS_2. Wird von Natriumamalgam in Normalbuttersäure übergeführt. Verbindet sich direkt mit Brom. — $Ca.(C_4H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. Lichtbeständige Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser.

Cyancrotonsäure $C_4H_5(CN)O_2$. *Bildung.* Man löst 2 Mol. KCy in wenig Wasser, fügt 1 Mol. α-Chlorcrotonsäure hinzu und so viel Alkohol, das alles in Lösung geht. Nach 24 Stunden wird vom KCl abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten cyancrotonsaures Kalium (CLAUS, *A.* 191, 69). — $KC_5H_4NO_2$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_5H_4NO_2$. Unbeständiger, klumpiger Niederschlag. — Die freie Cyancrontonsäure scheint nicht zu existiren; an ihrer Stelle entsteht sofort Crotakonsäure $C_5H_6O_4$.

2. **β-Crotonsäure, Isocrotonsäure** (Quartenylsäure) $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ (GEUTHER, *Z.* 1871, 242). *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359). — *Bildung.* Aus β-Chlor-β-Crotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER). — Der Aethylester entsteht beim Kochen von Brombuttersäureester mit Silber (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 480). — Stechend nach Buttersäure riechendes Oel, wird bei —15° nicht fest. Siedep.: 171,9° (cor.); spec. Gew. = 1,018 bei 25° (GEUTHER). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — Geht beim anhaltenden Erhitzen auf 170—180° in α-Crontonsäure über (HEMILIAN, *A.* 174, 322), beim Schmelzen mit Kali entstehen daher aus β-Crotonsäure ebenso 2 Mol. Essigsäure, wie aus der α-Säure. Verbindet sich direkt mit HBr zu Brombuttersäure, welche aber bei der Einwirkung von Basen in HBr und (feste) α-Crotonsäure zerfällt. Durch Natriumamalgam geht die Brombuttersäure in Buttersäure über. Auf β-Crotonsäure ist Natriumamalgam ohne Wirkung (FITTIG, *B.* 9, 1194).

Salze: GEUTHER. — $Ca(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln oder Blättchen. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln, die bei 68° schmelzen. — $Ag\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5O_2$. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 0,927 bei 19° (GEUTHER).

β-Chlor-β-Crotonsäure $CH_2:CCl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht in größerer Menge, neben dem Chlorid der β-Chlor-α-Crotonsäure, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigäther (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 270). — Destillirt sehr leicht mit Wasserdämpfen in Nadeln über; krystallisirt aus Wasser in vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche. Schmelzp.: 59,5°; Siedep.: 194,8° (cor.); sublimirt schon bei Zimmertemperatur. Löslich in 79 Thln. Wasser bei 7° (F.).

Salze: FRÖLICH. — $NH_4.C_4H_4ClO_2.C_4H_5ClO_2 + H_2O$. — $Na\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Atlasglänzende Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr löslich. — $K\bar{A} + H_2O$. Kleine Tafeln und Nadeln. — $Mg\bar{A}_2 + 5H_2O$. Dünne, monokline Tafeln. — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen oder Tafeln, in Wasser leicht

löslich. — $Zn\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln, in Wasser ziemlich leicht löslich. — $Tl\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Pb\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. — $Mn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Co\bar{A}_2 + 6H_2O$ und $Ni\bar{A}_2 + 6H_2O$ bilden in Wasser leicht lösliche rhombische Tafeln. — $Cu\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Grüne Krystalle. — $Ag\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus heißem Wasser scheiden sich glänzende Blättchen ab, die am Lichte sich rasch schwärzen.

Methylester $CH_3.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 142,4° (cor.); spec. Gew. = 1,143 bei 15° (FRÖLICH).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 161,4° (cor.); spec. Gew. = 1,113 bei 15° (FRÖHLICH).

3. **Methakrylsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C.CO_2H$. *Vorkommen.* In geringer Menge im Römisch-Kamillenöle (KOPP, *A.* 195, 82). — *Bildung.* Aus Oxyisobuttersäureester $(CH_3)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5$ und PCl_3 entsteht Methakrylsäureester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 12). — Beim Kochen von Citra- oder Mesabrombrenzweinsäure mit Alkalien (SWARTS, *Z.* 1866, 721; PREHN, *A.* 188, 42). $Na_2.C_5H_5BrO_4 = Na.C_4H_5O_2 + NaBr + CO_2$. Entsteht, neben viel Oxyisobuttersäure, beim Kochen von 1 Thl. Bromisobuttersäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, *A.* 200, 86). — *Darstellung.* Die Lösung von Citrakonsäureanhydrid in den $1^1/_2$fachen Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure bleibt einige Tage stehen. Man filtrirt die gebildete Citrabrombrenzweinsäure ab, kocht sie mit überschüssiger Soda, säuert mit H_2SO_4 an und destillirt (FITTIG, LANDOLT, *A.* 188, 81).

Lange Prismen; Schmelzp.: 16°; Siedep.: 160,5° (i. D.). Die frisch destillirte Säure trübt sich milchig und scheidet kleine Mengen eines amorphen Pulvers ab. In Wasser ziemlich leicht löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure. Verbindet sich schon bei 0° mit Bromwasserstoffsäure zu einem krystallisirten Additionsprodukt, das aber sofort in ein Oel übergeht, welches zu einem amorphen Harze (polymere Säure?) eintrocknet. Verbindet sich mit HJ zu Jodisobuttersäure. Von Natriumamalgam wird Methakrylsäure in Isobuttersäure übergeführt (PAUL, *A.* 188, 52). — $Ca(C_4H_5O_2)_2$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich (PREHN). — $Ag\bar{A}$. Kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich (P.).

Polymere Methakrylsäure $(C_4H_6O_2)x$. *Bildung.* Methakrylsäure geht bei kurzem Erwärmen im Rohre auf 130° völlig in die polymere Modifikation über, ebenso, wenn sie mit kalter Salzsäure in Berührung bleibt (ENGELHORN, *A.* 200, 70). — Porzellanartig. Quillt in kaltem Wasser nach und nach auf, ohne sich völlig zu lösen. Die wässrige Flüssigkeit scheidet beim Erwärmen eine undurchsichtige Masse ab. Schwache Säure. Aeußerst beständig. Wird von rauchender Salpetersäure, CrO_3, schmelzendem Kali, concentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen. Unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. Zersetzt sich oberhalb 300° ohne zu schmelzen und ohne Methakrylsäure zu regeneriren. Löst sich langsam aber völlig in NH_3; die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gummiartige Niederschläge [$Ca(C_4H_5O_2)_2 + {}^1/_2H_2O$ (bei 200°)]; — [$Ba(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$ (bei 200°)].

Chlormethakrylsäure $C_4H_5ClO_2$. *Bildung.* Aus Trichlorbuttersäure (aus Citrakonsäure) mit Zinkstaub und Salzsäure (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 19); beim Erhitzen der wässrigen Lösung von citradichlorbrenzweinsauren Alkalien (SWARTS), daher auch beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von citrakonsaurem Natrium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 369). — Lange Nadeln, mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schmelzp.: 59°.

Salze: MORAWSKI, *J.* 1876, 534. — $K.C_4H_4ClO_2 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch (aus Alkohol). — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser. Verwittert rasch (GOTTLIEB). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine undeutliche Krystalle umwandelt (G.). — $Cu(C_4H_4ClO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer, pulvriger Niederschlag. — $Ag\bar{A}$. Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 155—158° (M.).

Dichlormethakrylsäure $C_4H_4Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure) mit überschüssigem Alkali (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 8). — Lange, feine Prismen; sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 64°; Siedep.: 215,5°. Wirkt sehr heftig auf die Epidermis. Geht durch Natriumamalgam in Isobuttersäure über. — $Na.C_4H_3Cl_2O_2 + H_2O$. Nadeln. — $K\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle (MORAWSKI, *J.* 1876, 535). — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln; schmilzt bei 100°. — $Cu\bar{A}_2$. Intensiv grün, wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heißem (M.). — $Ag\bar{A}$. Schwer löslicher Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in ziemlich langen Nadeln.

Brommethakrylsäure $C_4H_5BrO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Citra- oder Mesadibrombrenzweinsäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97). $C_5H_6Br_2O_4 = C_4H_5BrO_2 + HBr + CO_2$. Man verdampft die genau (mit K_2CO_3) neutralisirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande durch absoluten Alkohol das methakrylsaure Salz (FRIEDRICH, *A.* 203, 354). — Lange, platte Nadeln; Schmelzp.: 65° (K.); Siedep.: 228—230° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 347). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem. Riecht nach Buttersäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Isobuttersäure (SWARTS, *A.* 171, 181). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 160—170° in (Silber fällendes) Allylen, CO_2, CH_4 und Essigsäure. I. $C_4H_5BrO_2 = CO_2 + C_3H_4 + HBr$; — II. $C_4H_5BrO_2 + 2H_2O = CO_2 + C_2H_4O_2 + CH_4 + HBr$ (FRIEDRICH).

Salze: MORAWSKI, *J.* 1876, 533. — $NH_4.C_4H_4BrO_2.C_4H_5BrO_2$. — $Ca(C_4H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Cu(C_4H_4BrO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag.C_4H_4BrO_2$. Kleine Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 192—193° (CAHOURS).

Brom wirkt in der Kälte nicht auf Brommethakrylsäure ein. Bei 100° entsteht Tribrombuttersäure $C_4H_5Br_3O_2$, deren Alkalisalze beim Kochen mit Wasser in Brommetall und Dibrommethakrylsäure $C_4H_4Br_2O_2$ zerfallen. Letztere bildet kaffeïnartige Nadeln. Sie verbindet sich erst bei 120° mit Brom zu Tetrabrombuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$, und diese zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Brommetall und Tribrommethakrylsäure $C_4H_3Br_3O_2$, welche in langen Nadeln krystallisirt (CAHOURS).

3. Säuren $C_5H_8O_2$.

1. **Angelikasäure.** *Vorkommen.* In der Wurzel von Angelica Archangelica (BUCHNER), neben Rohrzucker und Hydrocarotin (BRIMMER, *A.* 180, 269), aber ohne Tiglinsäure (SCHMIDT, *B.* 12, 253). Das Römisch-Kamillenöl (aus den Blüthen von Anthemis nobilis) zerfällt beim Fraktioniren in wenig isobuttersaures Isobutyl (Siedep.: 147—148°), angelikasaures Isobutyl $C_5H_7O_2.C_4H_9$ (Siedep.: 177—178°), angelikasaures Amyl $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$ (Siedep.: 200—201°), und tiglinsaures Amyl $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$ (Siedep.: 204—205°). Der über 220° nicht unzersetzt siedende Antheil besteht aus den angelika- und tiglinsauren Estern eines Hexylalkohols und des Anthemols $C_{10}H_{15}(OH)$ (KÖBIG, *A.* 195, 95). — *Bildung.* Laserpitin zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Angelikasäure und Laserol (FELDMANN, *A.* 135, 236). — *Darstellung.* 1. Aus Angelikawurzel: MEYER, ZENNER, *A.* 55, 317. — 2. Aus Römisch-Kamillenöl. Je 100 g Kamillenöl werden durch 8—10stündiges Erhitzen mit 200 g Weingeist und 56 g Aetzkali verseift. Man destillirt den Alkohol ab und destillirt den Rückstand, nach dem Ansäuern, mit Wasser. Das Destillat wird mit Soda übersättigt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand durch ein Gemisch gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser zerlegt (KOPP, *A.* 195, 81). Die freien Säuren bindet man an Kalk und erhält durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auf 60—70° einen Niederschlag von angelikasaurem Calcium, während das tiglinsaure Salz gelöst bleibt. In kaltem Wasser ist das letztere Salz schwer, angelikasaures Calcium sehr leicht löslich (PAGENSTECHER, *A.* 195, 108).

Monokline, lange Säulen und Nadeln. Schmelzp.: 45—45,5°; Siedep.: 185° (i. D.) (KOPP, *A.* 195, 84). Riecht gewürzhaft. In kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Geht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° (DEMARÇAY, *B.* 9, 1933). Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali in Essig- und Propionsäure. Geht beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 180—200° vollständig in Valeriansäure über (ASCHER, *B.* 2, 685). Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromvaleriansäure und mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Bromvaleriansäure $C_5H_9BrO_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 109); ebenso mit HJ zu $C_5H_9JO_2$ (SCHMIDT). — $Ca(C_5H_7O_2)_2.2H_2O$. Blättchen (MEYER, ZENNER, *A.* 55, 317). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 17,5° 23 Thle. wasserfreies Salz (KOPP, *A.* 195, 87). Die kalte concentrirte Lösung erstarrt bei 60—70° vollständig; beim Erkalten löst sich das ausgeschiedene Salz wieder (KOPP). — $Ba\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (KOPP). — $Pb\bar{A}_2$. Krystalle, schwer löslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. Kleine Krystalle (KOPP).

Isobutylester $C_4H_9.C_5H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 177—177,5° (KOPP).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_5H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 200—201° (KOPP).

Angelikasäureanhydrid $(C_5H_7O)_2O$. Oel (CHIOZZA, *A.* 86, 259).

2. **Tiglinsäure** (Methylcrotonsäure) $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Crotonöl, neben flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren (Myristin-,

208° (i. D.) (FITTIG, *A.* 200, 42). Durch anhaltendes Kochen steigt der Siedepunkt sehr beträchtlich. Spec. Gew. = 0,969 bei 19°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Verbindet sich in der Kälte leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{11}BrO_2$. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und normale Buttersäure.

$Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Schmilzt bei etwa 125°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 5,85 Thle., und bei 90,7° 5,63 Thle. wasserfreies Salz (LANDSBERG, *A.* 200, 50). — $Ba\bar{A}_2$. Leicht lösliche Nadeln. Schmilzt über 265° unter Zersetzung. — $Cu\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag; Schmelzp.: 185—190°. — $Ag\bar{A}$. Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter im heifsem.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_9O_2$. Flüssig; Siedep.: 166—167°. Bildet mit $CaCl_2$ eine krystallisirte Verbindung (?).

Dibromhydrosorbinsäure $C_6H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, KACHEL, *A.* 168, 287). — Blätter; Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2; schwer löslich in siedendem Wasser. Die Salze sind sehr unbeständig.

6. **Hexylensäure.** *Bildung.* Aus Trichlorcapronsäure (S. 271) mit Zink und Salzsäure (PINNER, *B.* 10, 1054). — Krystallisirt aus Aether in langen, flachen Nadeln, aus Ligroïn in rautenförmigen Blättchen. Schmelzp.: 39°. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Sublimirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

7. **Säure im Crotonöl.** *Vorkommen.* In kleiner Menge im Crotonöl (SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 121). — Flüssig; Siedep.: 208°.

8. **Chlordimethylvinylessigsäure** $CH_2:CCl.C(CH_3)_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Dimethylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178). — Klinorhombische Krystalle. Schmelzp.: 63—64°.

5. Säuren $C_7H_{12}O_2$.

1. **Terakrylsäure.** *Bildung.* Durch trockne Destillation der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ (FITTIG, *B.* 10, 521). — Flüssig; Siedep.: 216—218° (i. D.). In Wasser wenig löslich. Geht bei anhaltendem Erwärmen mit concentrirter Kalilauge, auf dem Wasserbade, in eine isomere Säure über, deren Calciumsalz in langen Nadeln krystallisirt und sich in heifsem Wasser schwerer löst, als in kaltem (KRAFT, *B.* 10, 1659).

$Ca(C_7H_{11}O_2)_2.5H_2O$. Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ag\bar{A}$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **Damalursäure.** *Vorkommen.* Im Kuhharne (STÄDELER, *A.* 77, 27). — Flüchtiges Oel, etwas schwerer als Wasser, riecht nach Valeriansäure. — Das Baryumsalz krystallisirt.

3. **Chlorpropylcrotonsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C(CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Propylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Bleibt bei — 28° flüssig.

4. **Chlorisopropylcrotonsäure** $(CH_3)_2.CH.C(CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Isopropylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178). — Oel, nicht unzersetzt flüchtig; erstarrt bei — 25°.

6. Säure $C_9H_{16}O_2$.

Phoronsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, beim Behandeln von Natriumcampher $C_{10}H_{15}O.Na$ mit Luft (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 82). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Scheint unzersetzt zu destilliren. Fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Unlöslich in CS_2 (Unterschied und Trennung von Camphinsäure). $[\alpha]_D = + 23°$ (in alkoholischer Lösung). — Die Salze lösen sich in Alkohol.

7. Säuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. **Campholsäure.** *Bildung.* Beim Ueberleiten von Campher über Kalikalk bei 300—400° (DELALANDE, *A.* 38, 337); beim Behandeln einer Lösung von Campher in Steinöl mit Kalium (MALIN, *A.* 145, 201); durch anhaltendes Kochen von Campher mit alkoholischem Kali (KACHLER, *A.* 162, 259). — *Darstellung.* 1 Thl. Campher wird in 2—3 Thln. Steinöl (Siedep.: 130°) gelöst und in die siedende Lösung Kalium eingetragen. Die ausgeschiedene Masse wird abgepresst, in Wasser gelöst und die Lösung mit H_2SO_4 angesäuert. Man filtrirt die Campholsäure ab und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Alle Campholsäure wird destillirt, das Destillat abgepresst, in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit concentrirter Natronlauge gefällt (KACHLER). — Darstellung nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 8) durch Erhitzen von Campher mit Natrium in luftleeren Röhren auf 280°. — Krystallisirt

Aetherweingeist in Blättern; monokline Prismen (aus schwachem Alkohol) (MONTGOLFIER) In kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 95° (K.); 105—106° (MONTGOLFIER). Siedep.: 250° (D.). $[\alpha]_j = +49° 8'$ (in Alkohol) (M.). Wird von rauchender Salpetersäure zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° wird Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ gebildet. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 (oder zunächst Ameisensäure?) und Campholen C_9H_{16}. In gleicher Weise wirkt P_2O_5 auf die Säure. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt keine Spaltung in Essigsäure und Caprylsäure ein (BARTH, *A.* 107, 249).

$K.C_{10}H_{17}O_2 + 2H_2O$. In Wasser äußerst leicht lösliche Blätter (MALIN). — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (DELALANDE). — Das Baryumsalz ist etwas löslicher als das Calciumsalz (K.). — $Ag\bar{A}$. Niederschlag (D.).

Der **Aethylester** entsteht nicht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (KACHLER).

Chlorid $C_{10}H_{17}O.Cl$. Flüssig; Siedep.: 222—226° (KACHLER).

2. **Dekakrylsäure.** *Vorkommen.* Im Kork (SIEWERT, *Z.* 1868, 383). — *Darstellung.* Wird geraspelter Kork mit Alkohol von 95% ausgekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat zunächst Phellylalkohol (Cerisin) $C_{17}H_{28}O$ krystallinisch ab. Beim Concentriren des alkoholischen Auszuges wird dann Dekakrylsäure abgeschieden; gelöst bleiben Eulysin $C_{24}H_{36}O_3$, Corticinsäure $C_{12}H_{10}O_6$ und eine Gerbsäure $C_{27}H_{22}O_{17}$. Eulysin ist in Wasser unlöslich, die Gerbsäure weit leichter löslich als Corticinsäure. — Dekakrylsäure ist gelblich, amorph. Löst sich in 1200 Thln. kaltem und 52 Thln. heißem Alkohol, schwer in Kalilauge. Schmelzp.: 86°. Reagirt sauer.

3. **Säure aus Isovaleraldehyd** (Amydecylensäure). *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehydes $C_{10}H_{18}O$ (BORODIN, *J.* 1870, 680; *B.* 5, 481). — Man bindet die Säure an Kalk und krystallisirt das Kalksalz aus Alkohol um (HELL, SCHOOP, *B.* 12, 193). — Oelig, erstarrt nicht bei —37°. Siedep.: 241,5° (cor.); Spec. Gew. = 0,9096 bei 0°. In Wasser fast unlöslich. — Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom; wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Isovaleriansäure oxydirt (GAESS, *B.* 10, 455).

Salze: BORODIN, *J.* 1870, 681. — $Na.C_{10}H_{17}O_2$ (bei 165°). — $K\bar{A}$ (bei 165°). Amorph, gummiartig, äußerst zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. — $Ca\bar{A}_2$ (bei 150°). Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Hält $^1/_2 H_2O$ (HELL, SCHOOP). — Das Baryumsalz ist öl- oder wachsförmig, selten krystallisirt. — $Cd\bar{A}_2$ (bei 150°). Niederschlag; krystallisirt leicht aus Alkohol in Nadeln. — $Ag\bar{A}$ (bei 105°). Niederschlag; etwas löslich in heißem Alkohol und daraus sich in Flocken ausscheidend.

Der **Aldehyd** $C_{10}H_{18}O$ entsteht beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Zinkspänen oder für sich auf 240°, auch bei der Einwirkung von Natrium, Aetzkali, Pottasche oder Salzsäure auf Isovaleraldehyd (S. 235). — *Darstellung.* Reiner Isovaleraldehyd wird anhaltend mit trockner Pottasche gekocht und dann fraktionnirt (GAESS, HELL, *B.* 8, 371). — Stark aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 187—191° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,861 bei 0°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. P_2O_5 erzeugt Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)_x$ bei 100—300° siedend. — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isovaleriansäure und ein zäher, nicht flüchtiger Körper $C_{30}H_{52}O_2$ (?).

Der Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$, welcher sich bei der Einwirkung von Chlor auf Isovaleraldehyd in der Wärme bildet (S. 235), ist wahrscheinlich ein Derivat des obigen Aldehydes.

4. **Amenylvaleriansäure.** *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO bei 165° über Natriumisoamylat für sich, oder in Gegenwart von NaOH oder von Natriumisovalerianat (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 297). — Ziemlich dickes Oel. Spec. Gew. = 0,961 bei 12°; Siedep.: 268—270°. — Das Natriumsalz ist nicht krystallinisch, äußerst zerfließlich, leicht löslich in Alkohol.

8. Säuren $C_{11}H_{20}O_2$. —O—

1. **Petroleumsäure** $C_8H_{15}.CH.C(OH).CH_3$ (?). *Vorkommen.* Im schweren walachischen Steinöl (HELL, MEDINGER, *B.* 7, 1217; 10, 451). — *Darstellung.* Das Steinöl wird destillirt, das Destillat mit Natronlauge geschüttelt und der alkalische Auszug mit Schwefelsäure gefällt. Die rohe Säure wird mit Alkohol und Salzsäure behandelt, die gebildeten Ester fraktionirt und dann durch alkoholisches Kali verseift. — Flüssig; Siedep.: 250—260°; spec. Gew. = 0,982 bei 0°; = 0,969 bei 23°. Bleibt bei —80° flüssig. Brom wirkt erst beim Erwärmen und dann substituirend ein. Schmelzendes Kali ist ohne Wirkung, ebenso salpetrige Säure. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (1,3) werden Essigsäure und

eine Säure $C_9H_{18}O_2$ gebildet. Die Petroleumsäure ist eine schwache Säure, alle ihre Salze sind amorph.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Abdampfen mit Hinterlassung freier Säure. Die Salze der fixen Alkalien haben die Consistenz der Schmierseife. — Das Barymsalz ist honigartig. — Das Bleisalz ist ein in Aether leicht lösliches, klebriges Pflaster. — Das Silbersalz $Ag.C_{11}H_{19}O_2$ ist ein käsiger Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{11}H_{19}O_2$. Siedep.: 236—240° bei 739 mm; spec. Gew. = 0,939 bei 0°; = 0,919 bei 27°. Kommt der Petroleumsäure wirklich die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ zu, so gehört sie wegen ihres abweichenden Verhaltens (gegen Brom und Kali) nicht zur Akrylsäurereihe, sondern zu einer andern Reihe organischer Verbindungen.

2. **Undecylensäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 10, 2035). $\underset{\text{Ricinolsäure}}{C_{18}H_{34}O_3} = C_{11}H_{20}O_2 + \underset{\text{Oenanthol}}{C_7H_{14}O}$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 24,5°. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 275°, aber bei 198—200° bei 90 mm. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Nimmt direkt Brom auf und bildet bei 38° schmelzende Krystalle $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, welche durch alkoholisches Kali in HBr und die Säuren $C_{11}H_{19}BrO_2$ und $C_{11}H_{18}O_2$ gespalten werden.

$Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$. Flache Nadeln oder Blättchen. Löslich in 1073 Thln. Wasser von 15,5° (BECKER, *B.* 11, 1412).

9. Säure $C_{12}H_{22}O_2$.

Damolsäure. *Vorkommen.* Im Kuhharn (STAEDELER, *A.* 77, 27). — Oelförmig, flüchtig. — Das Barymsalz krystallisirt in flachen Prismen und schmilzt beim Erhitzen (Unterschied von Damalursäure).

10. Säure $C_{15}H_{28}O_2$.

Cimicinsäure. *Vorkommen.* Frei, in der grauen Blattwanze (Rhaphigaster punctipennis, Illigen) und daraus durch starken Alkohol ausziehbar (CARIUS, *A.* 114, 147). — Krystallisirt aus Aether in Prismen. Schmelzp.: 43,8—44,2°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.

Die Alkalisalze $Na.C_{15}H_{27}O_2$ und $K.C_{15}H_{27}O$ sind amorph, seifenartig. Das Ba-, Ca-, Mg-, Pb-Salz sind amorphe Niederscchläge.

Das Chlorid $C_{15}H_{27}O.Cl$ ist fest und giebt mit Alkohol den flüssigen **Aethylester** $C_2H_5.C_{15}H_{27}O_2$.

11. Säuren $C_{16}H_{30}O_2$.

1. **Hypogäsure.** *Vorkommen.* Als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten von Arachis Hypogaea), neben Arachinsäure und Oelsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 230). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ an der Luft (HOPPE, *J.* 1860, 324). — *Darstellung.* Erdnussöl wird mit schwacher Natronlauge verseift und die freien Säuren in der kleinsten Menge heißen Alkohols gelöst. Beim Erhalten krystallisirt Arachinsäure. Das Filtrat wird im Wasserstoffstrome verdampft, der Rückstand ausgepresst und in heißem Alkohol gelöst. Dies wiederholt man so oft, bis beim Erkalten keine Krystalle sich ausscheiden. Beim Verdunsten des Alkohols (im Wasserstoffstrome) bleiben kleine Krystalle von Hypogäsäure (SCHRÖDER, *A.* 143, 22). — Nadelförmige Aggregate. Schmelzp.: 33°. Leicht löslich in Alkohol. Giebt bei der Destillation Sebacinsäure. Oxydirt sich an der Luft. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom. Wird von salpetriger Säure in die isomere Gaïdinsäure übergeführt.

Salze: GÖSSMANN, SCHEVEN. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Körniger Niederschlag. — $Cu\bar{A}_2$ (bei 100°). Blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{29}O_2$. Nicht flüchtiges Oel, sehr schwer löslich in Alkohol (G., S.).

Gaïdinsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in Hypogäsäure (CALDWELL, GÖSSMANN, *A.* 99, 307). — *Darstellung.* Hypogäsäure wird mit gewöhnlicher HNO_3 erwärmt, bis NO_2-Dämpfe auftreten, und dann rasch abgekühlt (SCHRÖDER). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 39°. In Alkohol leicht löslich. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. — $Na.C_{16}H_{29}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — $Cu\bar{A}_2$. Blaugrüner, körnig-krystallinische Masse (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol. Schmilzt etwas über 120° unzersetzt.

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{29}O_2$. Blättrig, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Wird bei 9—10° fest. Unzersetzt flüchtig.

Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibrompalmitinsäure (S. 279) und alkoholischem Kali (SCHRÖDER). — Verbindet sich mit Brom zu Tribrompalmitinsäure.

Dibromhypogäsäure $C_{16}H_{28}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ und (2 Atomen) Brom.

2. **Physetölsäure.** Im Wallrathöl (aus dem Kopfe des Pottwalls, Physeter macrocephalus SHAW) (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 177). — Schmelzp.: 30°. Oxydirt sich an der Luft. Giebt bei der Destillation keine Sebacinsäure. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Krystalle, löslich in kochendem Alkohol. — Das Bleisalz löst sich in Aether.

12. Säuren $C_{18}H_{34}O_2$.

1. **Oelsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden (= Trioleïn) in den meisten flüssigen und festen Fetten. Namentlich die fetten Oele (Baum-, Oliven-, Mandelöl, Thran) sind reich an Oelsäure. Große Mengen Oelsäure werden als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenfabrikation gewonnen (Elaïn). Auch das Oel des Samens von Moringa aptera (Moringasäure) hält Oelsäure (ZALESKY, *B.* 7, 1013). — *Darstellung.* Mandelöl wird mit Kalilauge verseift, die Seife mit HCl zerlegt, die freien Säuren mit PbO bei 100° digerirt und das ölsaure Blei durch Aether ausgezogen. Die aus dem Bleisalze durch HCl in Freiheit gesetzte Oelsäure wird mit $BaCl_2$ und überschüssigem NH_3 gefällt, der getrocknete Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt und dann durch Weinsäure zerlegt (GOTTLIEB, *A.* 57, 38). — Die Oelsäure der Stearinfabriken wird bei 0° filtrirt (resp. abgesogen) und dann an Blei oder Baryt gebunden. — Trennung der Stearinsäure von der Oelsäure (durch Alkohol und Essigsäure): DAVID, *Fr.* 18, 622. — Geruch- und geschmacklose Nadeln. Schmelzp.: 14° (GOTTLIEB). Spec. Gew. = 0,898 bei 14° (CHEVREUL). Zerfällt bei der Destillation in Sebacin-, Essig-, Carpryl- und Caprinsäure, CO_2, H_2O und Kohlenwasserstoffe. Lässt sich im Dampfstrome bei 250° unzersetzt überdestilliren (BOLLEY, BORGMANN, *Z.* 1866, 187). Die alkoholische Lösung der reinen Säure reagirt neutral. Die reine Oelsäure hält sich ziemlich gut an der Luft. Die unreine Säure absorbirt lebhaft Sauerstoff und reagirt dann sauer. Zerfällt beim Schmelzen mit Kalk in Essigsäure und Palmitinsäure (VARRENTRAPP, *A.* 35, 196). Verbindet sich direkt mit Brom. — Wird von Salpetersäure lebhaft oxydirt. Es entstehen hierbei die flüchtigen Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure und nicht flüchtige Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, namentlich Korksäure. — Geht durch wenig salpetrige Säure in feste Elaïdinsäure über. — Oelsäure und Elaïdinsäure werden beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 200—210° zu Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ reducirt (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579).

Die ölsauren Salze sind meist leicht schmelzbar und lösen sich in Weingeist und namentlich in Aether (Unterschied von dem Salze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$) (CHEVREUL). Die Alkalisalze sind Seifen.

Salze: CHEVREUL; VARRENTRAPP. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Krystallisirt aus absolutem (nicht aus wasserhaltigem) Alkohol. Löst sich in 10 Thln. Wasser bei 12°; in 20,6 Thln. Weingeist (0,821) bei 13°; in 100 Thln. siedendem Aether (CH.). Wird aus der wässrigen Lösung durch NaCl abgeschieden. Die medicinische Seife (Sapo medicatus), aus Olivenöl und Natronlauge bereitet, besteht wesentlich aus ölsaurem Natrium (mit 7% Na_2O und 3% H_2O). — $K.C_{18}H_{33}O_2$. Durchsichtige Gallerte, löslich in 2,15 Thln. Weingeist (0,821) bei 10° und in 4 Thln. kaltem Wasser (CH.). Zerfällt durch viel Wasser in unlösliches saures Salz und freies Kali. Löst sich in 29,1 Thl. siedendem Aether. — $Mg\bar{A}_2$. Körnchen. — $Ca\bar{A}_2$. Pulver, löslich in Alkohol und Aether. — $Sr\bar{A}_2$. — $Ba\bar{A}_2$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Backt bei 100° zusammen, ohne zu schmelzen (GOTTLIEB). — $Zn\bar{A}_2$. — $Pb\bar{A}_2$. Pulverig; schmilzt bei 80° zum gelben Oel (GOTTLIEB). Das gewöhnliche Bleipflaster der Apotheken (aus Olivenöl oder Schweinefett und Bleiglätte dargestellt) besteht zum größten Theile aus ölsaurem Blei. — $Cu\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag\bar{A}$.

Methylester $CH_3.C_{18}H_{33}O_2$. Oel; spec. Gew. = 0,879 bei 18°. Geht durch salpetersaures Quecksilberoxydul in elaïdinsaures Methyl über (LAURENT, *A.* 28, 257).

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_2$. Oel; spec. Gew. = 0,871 bei 16° (LAURENT).

Amid $C_{18}H_{33}O.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt Mandelöl (ROWNEY, *J.* 1855, 532) oder Haselnussöl mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte stehen (CARLET, *J.* 1859, 368). — Krystallwarzen; Schmelzp.: 75° (C.), 78—81° (R.).

Monobromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibromstearinsäure und alkoholischem Kali (OVERBECK, *A.* 140, 47). — Wurde nicht rein erhalten. Ist wahrscheinlich krystallisirt. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom. Giebt mit alkoholischem Kali bei 100° Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

Dibromölsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Stearolsäure und Brom (OVERBECK). — Dickes Oel, unlöslich in Wasser, verbindet sich direkt mit Brom. Alkoholische Kalilösung wirkt erst bei 100° ein.

Elaïdinsäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf reine Oelsäure (BOUDET, *A.* 4, 11; LAURENT, *A.* 28, 253; MEYER, *A.* 35, 174). Auch das ölsaure Glycerin (Triolein) wird durch salpetrige Säure in festes elaïdinsaures Glycerin übergeführt. Daher erstarren ölsäurehaltige fette Oele beim Behandeln mit salpetriger Säure. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 44—45° (MEYER). Destillirt fast unzersetzt. Reagirt stark sauer. In Alkohol sehr leicht löslich. Verbindet sich direkt mit Brom. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Palmitinsäure.

Salze: MEYER. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Blättchen; zerfällt beim Stehen mit Wasser in NaHO und Schuppen des Salzes $Na.C_{18}H_{33}O_2.C_{18}H_{34}O_2$. — $Ba\bar{A}_2$ und $Pb\bar{A}_2$ werden als Niederschlag erhalten. — $Ag\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Löst sich, nach dem Trocknen, wenig in Wasser, Alkohol und Aether. Krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak in kleinen Säulen.

Methylester $CH_3.C_{18}H_{33}O_2$. Oel; spec. Gew. = 0,872 bei 18° (LAURENT).

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_2$. Oel; spec. Gew. = 0,868 bei 18°. Siedet nicht unzersetzt bei etwas über 370° (LAURENT).

Amid $C_{18}H_{33}O.NH_2$. *Bildung.* Aus Elaïdin (elaïdinsaurem Glycerin) und alkoholischem NH_3 (ROWNEY, *J.* 1855, 532). — Krystalle; Schmelzp.: 92—94°.

2. **Säure aus Stearinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von bromstearinsaurem Silber mit Wasser (OUDEMANS, *J.* 1863, 335). — Amorph; Schmelzp.: 35°. Leichter löslich in Alkohol als Elaïdinsäure.

3. **Jodstearidensäure** $C_{18}H_{33}JO_2$. *Bildung.* Aus Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, Wasser, Phosphor und Jod bei 100° (CLAUS, *B.* 10, 1917). — Oel; geht beim Kochen mit Zink und Salzsäure in Stearinsäure über. Verbindet sich direkt mit Brom.

13. Säure $C_{19}H_{36}O_2$.

Döglingsäure. *Vorkommen.* Döglingsaures Glycerin ist der Hauptbestandtheil des Döglingthrans (SCHARLING, *J.* 1847/8, 567). — *Darstellung.* Man verseift den Thran mit PbO und zieht das döglingsaure Blei mit Aether aus. — Gelbes Oel, erstarrt einige Grade über 0°. — $Ba(C_{19}H_{35}O_2)_2$. Wird durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus Weingeist.

Aethylester $C_2H_5.C_{19}H_{35}O_2$. Oelig.

14. Säure $C_{22}H_{42}O_2$.

Erucasäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im fetten Oel des schwarzen und weifsen Senfsamens (DARBY, *A.* 69, 1); im Rüböl (von Brassica napus; WEBSKY, *J.* 1853, 443); im fetten Oel der Traubenkerne (FITZ, *B.* 4, 442). — *Darstellung.* Rüböl wird mit PbO verseift und das Bleipflaster wiederholt mit Aether extrahirt. Das meiste erucasaure Blei bleibt im unlöslichen Rückstande rein zurück (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41). — Krystallisirt aus Alkohol in langen feinen Nadeln. Schmelzp.: 33—34° (OTTO, *A.* 127, 184). Sehr leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von schmelzendem Kali in Essigsäure und Arachinsäure gespalten (FITZ). Geht durch salpetrige Säure in die isomere Brassidinsäure über. — Erucasäure und Brassidinsäure geben mit HJ und P bei 200—210° Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579). — $Na.C_{22}H_{41}O_2$ (WEBSKY, *J.* 1853, 444). — $Ba\bar{A}_2$. Durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus viel Weingeist in Warzen (DARBY; OTTO). — $Pb\bar{A}_2$. Löst sich schwer in kaltem Aether, leicht in heifsem. Löst sich sehr leicht in heifsem Benzol, schwer in kaltem (FITZ). — $Ag\bar{A}$ (DARBY).

Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (HAUSSKNECHT). — Fest; Schmelzp.: 33—34°. Verbindet sich direkt mit Brom. Geht durch alkoholisches Kali bei 140—150° in Behenolsäure über.

Dibromerucasäure $C_{22}H_{40}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT). — Blättchen; Schmelzp.: 46—47°. Alkoholisches Kali wirkt nicht bei Siedehitze, wohl aber bei 150°, ein.

Brassidinsäure. *Bildung.* Erucasäure wird mit verd. HNO_3 so lange auf 60—70° erhitzt, bis Gasentwickelung eintritt, und dann sofort abgekühlt (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 54; vgl. WEBSKY, *J.* 1853, 444). Nach FITZ lässt man durch die geschmolzene Säure 5 Minuten lang salpetrige Säure streichen. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 60° (H.), 56° (F.). Verbindet sich direkt mit Brom. In Alkohol und Aether schwerer löslich als Erucasäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1877, 728).

Salze: HAUSSKNECHT. — $NaC_{22}H_{41}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — Das Magnesiumsalz ist in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Alkohol. — Das Bleisalz ist in *warmem* Aether äufserst schwer löslich.

IX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

A. Säuren von der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ entstehen: 1. durch Anlagerung von CO_2 an die Metall-(Natrium-)Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. $C_2HNa + CO_2 = C_3HO_2.Na$. — 2. Durch Behandeln von substituirten Säuren $C_nH_{2n-2}Cl_2O_2$ oder $C_nH_{2n-3}ClO_2$ mit alkoholischem Kali. $C_4H_5ClO_2 - HCl = C_4H_4O_2$ und $C_{16}H_{30}Br_2O_2 - 2HBr = C_{16}H_{28}O_2$. — 3. Durch zweimalige Einführung eines Alkoholradikals C_nH_{2n-1} in 1 Mol. Essigsäure: $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$ (siehe Diallylessigsäure). — Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ nehmen direkt Haloïde (2 und 4 Atome) auf, ebenso Haloïdsäuren und (2 Atnme) Wasserstoff, doch gelingt es nur selten eine Addition von 4 Atomen Wasserstoff zu bewirken.

Die höheren Homologen $C_nH_{2n-4}O_2$ liefern bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ mit **gleichem** Kohlenstoffgehalt und daneben (zweibasische) Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, sowie aldehydartige Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ mit **halb** so viel Kohlenstoff im Molekül. $2C_{16}H_{28}O_2 + O_7 = C_{16}H_{28}O_4 + C_8H_{14}O_4 + C_8H_{14}O_3$.

1. Säure $C_3H_2O_2$.

1. **Chlorpropiolsäure** $C_3HClO_2 = CCl \vdots C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Dichlorakrylsäure mit Barytwasser auf 65—70° entsteht chlorpropiolsaures Baryum (Wallach, *A.* 203, 92). $C_3H_2Cl_2O_2 = C_3HClO_2 + HCl$. — Das Baryumsalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure in Aether aufgenommen. — Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser. Es explodirt beim Erwärmen, durch conc. H_2SO_4 und durch Schlag. Mit verdünnten Säuren übergossen entwickelt es selbstentzündliches Chloracetylen C_2HCl.

2. **Brompropiolsäure** $C_3HBrO_2 = CBr \vdots C.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ in mit Wasser angerührtes Barythydrat (Jackson, Hill, *B.* 11, 1675). $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3HBrO_2 + HBr + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein. Das Baryumsalz $Ba(C_3BrO_2)_2$ krystallisirt in kleinen Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromacetylen C_2HBr, CO_2 und $BaCO_3$. $Ba(C_3BrO_2)_2 + H_2O = 2C_2HBr + BaCO_3 + CO_2$. — Das Silbersalz zersetzt sich schon in der Kälte in Bromacetylensilber und CO_2. $Ag.C_3BrO_2 = C_2BrAg + CO_2$.

2. Tetrolsäure $C_4H_4O_2 = CH_3.C \vdots C.CO_2H$.

Bildung. Beim Kochen von β-Chlorcrotonsäure $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ mit überschüssiger Kalilauge (Geuther, *Z.* 1871, 245). — Allylennatrium C_3H_3Na verbindet sich heftig mit CO_2 zu tetrolsaurem Natrium (Lagermark, *Ж.* 12, 290). — *Darstellung.* 50 g roher β-Chlorcrotonsäureäthylester (das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Acetylessigäther) werden 3 Stunden lang mit 80 g KOH, 480 g Wasser und 100 g Alkohol auf dem Wasserbade am Kühler gekocht. Man destillirt den Alkohol ab, säuert den Rückstand mit H_2SO_4 an und destillirt Chlorisocrotonsäure ab. Dem sauren Rückstand entzieht man durch alkoholfreien Aether die Tetrolsäure (Kahlbaum, *B.* 12, 2338).

Compakte, breite Tafeln. Schmelzp.: 76°; Siedep.: 203°. Sublimirt leicht (K.); schwer und unter beträchtlichem Verlust (L.) in Blättern. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$. — Zerfällt bei 211° (bei der Dampfdichtebestimmung) glatt in CO_2 und Allylen C_3H_4. Verbindet sich direkt mit Brom (Lagermark). Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung der Säure entsteht Chlorcrotonsäureester (L.).

Die Salze sind bis auf das Silber- und Quecksilbersalz leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie reduciren schon in der Kälte Gold- und Quecksilberoxydullösungen (Lagermark). — $NH_4.C_4H_3O_2$. Gummi, wird mit der Zeit krystallinisch. Schmelzp.: 145°. — $Li\bar{A} + H_2O$. Zerfliefslich. — $Na\bar{A}$. Krystallinisch. — $K\bar{A}$ (bei 100°). Flache Prismen (aus Alkohol), leicht löslich in Alkohol. — $Mg\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca\bar{A}_3 + 3H_2O$. Kleine Nadeln; verpufft beim Erhitzen. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Besenförmige, kleine Prismen (aus absolutem Alkohol; charakteristisch), leicht löslich in absolutem Alkohol. — $Cd\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln; löslich in 40 Thln. Alkohol (von 92%) bei 15°. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol); löslich in 65 Thln. Alkohol (von 92%) bei 20°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Cu\bar{A}_2 + xH_2O$. Blaue, rhombische Tafeln. — Das Silbersalz zerfällt schon in der Kälte in CO_2 und Allylensilber. — Die Darstellung eines Aethylesters gelingt nicht (Lagermark).

Chlorid $C_4H_3O.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Natriumsalzes mit einem abgekühlten Gemisch von Aether und PCl_3 (Lagermark). — Flüssig; raucht an der Luft. Sehr unbeständig; verkohlt beim Erhitzen. Wird durch Wasser leicht zersetzt. Liefert mit Natriumalkoholat Chloräthyl. $C_4H_3OCl + C_2H_5ONa = C_2H_5Cl + Na.C_4H_3O_2$.

3. Säuren $C_6H_8O_2$.

1. **Sorbinsäure.** *Vorkommen.* Im Safte der unreifen Vogelbeeren (HOFMANN, *A.* 110, 129). — *Darstellung.* Der Saft unreifer Vogelbeeren wird mit Kalk unvollständig neutralisirt, durch Concentriren der saure äpfelsaure Kalk entfernt und das Filtrat mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt, eingedampft und mit H_2SO_4 zerlegt. Die rohe ölige Säure erwärmt man gelinde mit festem Kali, um fremde Beimengungen zu zerstören. — Krystallisirt aus einem siedenden Gemenge von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser in zolllangen Nadeln. Schmelzp.: 134,5°. Siedet bei 228° unter Zersetzung; lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Fast unlöslich in kaltem, mäfsig löslich in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Natriumamalgam Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$. Eine Lösung von Sorbinsäure in CS_2 nimmt 2 und 4 Atome Brom auf (S. 370 u. 278). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte zu Dibromcapronsäure (S. 278); mit HJ entsteht aber Jodcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$. — $Ca(C_6H_7O_2)_2$. — $Ba(C_6H_7O_2)_2$. Silberglänzende Schuppen. In siedendem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem. In Alkohol schwerer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_7O_2$. Siedep.: 195,5°.

Das **Chlorid** entsteht aus der Säure und PCl_5. Es giebt mit NH_3 das **Amid** $C_6H_7O.NH_2$, welches in Nadeln krystallisirt und sich in Wasser und Alkohol löst.

2. **Isosorbinsäure** $(CH_3)_2.CH.C \vdots C.CO_2H$. *Bildung.* Isopropylacetylennatrium $(CH_3)_2.CH.C \vdots C.Na$ verbindet sich heftig mit Kohlensäureanhydrid (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 125). Da dem Isopropylacetylennatrium die Verbindung C_5H_9Na beigemengt ist, so entsteht neben Isosorbinsäure eine Säure $C_6H_{10}O_2$, die bisher nicht von Ersterer getrennt werden konnte. — Flüssig. Verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{10}Br_2O_2$.

3. **Säure $C_6H_8O_2$ aus Brenzterebinsäure.** *Bildung.* Die Säure $C_6H_8Br_2O_2$ (aus Brenzterebinsäure und Brom) wird mit alkoholischem Kali gekocht (MIELCK, *A.* 180, 56). — Krystallinische Masse, in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzp.: 93—96°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Das Baryumsalz $Ba(C_6H_7O_2)_2$ ist amorph.

4. Ein **Aldehyd** C_6H_8O entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Crotonaldehyd und 2 Thln. Acetaldehyd mit etwas $ZnCl_2$ auf 100° (KEKULÉ, *A.* 162, 105). — Siedep.: 172°. Geht durch Oxydation in eine krystallisirte Säure über, deren Silbersalz ebenfalls krystallisirt.

4. Säure $C_7H_{10}O_2$.

Benzoleïnsäure $C_7H_{10}O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine siedende, gesättigte, wässrige Lösung von Benzoësäure, neben Benzylalkohol und einem krystallisirten Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (HERRMANN, *A.* 132, 75). Während der Reaktion ist die Lösung durch Salzsäuregas sauer zu erhalten. — Baldrianartig, äufserst widerlich riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Schwache Säure. Das Na- und K-Salz sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich rasch an der Luft.

Der **Ester** $C_2H_5.C_7H_9O_2$ ist ölig. Er nimmt an der Luft einen sehr unangenehmen Geruch an.

5. Säure $C_8H_{12}O_2$.

Diallylessigsäure $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, Allylaceton und Essigsäure, beim Kochen von Diallylacetessigäther mit concentrirter wässriger Kalilauge. $CH_3.COC(C_3H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KOH = CH(C_3H_5)_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + C_2H_5(OH)$ (WOLFF, *A.* 201, 49; REBOUL, *Bl.* 29, 228). — Diallylmalonsäure $C(C_3H_5)_2(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Diallylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 173). — Unangenehm riechendes Oel; Siedep.: 221—222° (W.), 219—220° (C., B.), 224—226° (R.); spec. Gew. = 0,9578 bei 13° (R.); = 0,9495 bei 25° (gegen Wasser von 17,5°). Fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wird von Kaliumpermanganat zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt und von Salpetersäure (pec. Gew. = 1,2) zu Tricarballylsäure (W). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung.

$Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Feine Blättchen, in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem (W). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich (W.). — AgĀ. Niederschlag, aus feinen glänzenden Schüppchen bestehend (W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,41 Thle. und bei Siedehitze 0,754 Thle. Salz (C., B.).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{11}O_2$. Siedep. 195° (REBOUL).

6. Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$.

Bildung. Beim Einleiten (20—25 Liter) Luft in eine kochende Lösung von Natriumcampher $C_{10}H_{15}NaO$ (100 g Campher, 300 g Xylol, 12 g Natrium) in Xylol, neben Campher-

säure. $C_{10}H_{15}NaO + O = C_{10}H_{15}NaO_2$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 70). — Zähe Masse, schwerer als Wasser. Löslich in 600 Thln. Wasser von 19°. Sehr leicht löslich in CS_2, Aether und Alkohol. Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = + 15° 45'$. Wird bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure fast fest, hart und brüchig. Giebt bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat Camphersäure, neben wenig Essigsäure und Toluylsäure (?). — Beim Glühen des Calciumsalzes mit Calciumformiat entsteht Campher $C_{10}H_{16}O$, neben Camphren $C_9H_{14}O$ (S. 377) (MONTGOLFIER, *Bl.* 31, 529).

Das Kupfersalz $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$ (bei 140°) ist ein grüner Niederschlag, löslich in starkem Alkohol, C_6H_6, $CHCl_3$.

7. Säuren $C_{11}H_{18}O_2$.

1. **Undecolsäure.** *Bildung.* Aus Undecylensäurebromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ (S. 372) und alkoholischem Kali bei 180° (KRAFFT, *B.* 11, 1414). — Dünne Blättchen; Schmelzp.: 59,5°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Giebt beim Schmelzen mit Kali Oenanthsäure (?) und beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

$Ca(C_{11}H_{17}O_2)_2 + H_2O$. — $Ba(C_{11}H_{17}O_2)_2$. Warzige Krusten, löslich in 212 Thln. Wasser von 15,5°. — $Ag.C_{11}H_{17}O_2$.

2. **Diäthenyläthyl-Isopropylessigsäure** (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO, bei 160°, über ein Gemenge von Natrium-Isovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 324). — Flüssig; Siedep.: 270—280°.

8. Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$.

Darstellung. Man leitet (2 Mol.) Chlor durch auf 100° erhitzte Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (MASINO, *A.* 202, 175). — Gelbliches Oel. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°. Wird durch NO_2 nicht fest. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure die PETTENKOFER'sche Reaktion.

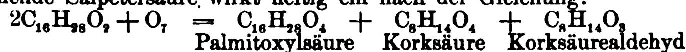
Dibrommyristolsäure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$. *Bildung.* Das Additionsprodukt von Brom an Myristolsäure $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in HBr und ölige Dibrommyristolsäure, welche beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wieder in Myristolsäure übergeht (MASINO).

9. Säure $C_{15}H_{26}O_2$ (?).

Diamenylvaleriansäure. *Bildung.* Entsteht, neben Amenylvaleriansäure $C_{10}H_{18}O_2$, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerianat $C_5H_9O_2Na$ (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 304). — Flüssig; Siedep.: 300—306°.

10. Säuren $C_{16}H_{28}O_2$.

1. **Palmitolsäure.** *Bildung.* Aus Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$ (oder aus beiden Dibrompalmitinsäuren $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ (S. 279), und alkoholischem Kali bei 170—180° (SCHRÖDER, *A.* 143, 27). — Feine seideglänzende Nadeln. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 42°. Verbindet sich direkt mit 2 und 4 Atomen Brom. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein nach der Gleichung:



$$2C_{16}H_{28}O_2 + O_7 = \underset{\text{Palmitoxylsäure}}{C_{16}H_{28}O_4} + \underset{\text{Korksäure}}{C_8H_{14}O_4} + \underset{\text{Korksäurealdehyd}}{C_8H_{14}O_3}$$

$Ba(C_{16}H_{27}O_2)_2$. Entsteht beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer concentrirten Lösung von Baryumacetat in verdünntem Alkohol; in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; scheidet sich aus kochendem absoluten Alkohol als glänzende körnig-krystallinische Masse aus. — $Ag.C_{16}H_{27}O_2$. Amorpher Niederschlag. Schwärzt sich sehr leicht am Licht.

Brompalmitolsäure $C_{16}H_{27}BrO_2$. *Bildung.* Aus Tribromstearinsäure und alkoholischem Kali (SCHRÖDER). — Fest; Schmelzp.: 31°.

2. **Leinölsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Leinöl. — *Darstellung.* Man verseift Leinöl mit Natronlauge, löst die ausgesalzene Seife in Wasser und fällt mit $CaCl_2$. Dem Niederschlage wird das leinölsaure Salz durch Aether entzogen und daraus die freie Säure abgeschieden. Man löst Letztere in Alkohol, fällt mit NH_3 und $BaCl_2$ und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Aether um (SCHÜLER, *A.* 101. 252). — Schwach gelbliches Oel; bleibt bei —18° flüssig; spec. Gew. = 0,9206 bei 14°. Liefert mit salpetriger Säure kein festes Produkt. — Oxydirt sich an der Luft zu einer harzigen Säure $C_{16}H_{28}O_6$ und zuletzt zu neutralem, in Aether unlöslichem Linoxyn $C_{32}H_{54}O_{11}$ (MULDER, *J.* 1865, 324). — Von Salpetersäure wird Leinölsäure zu Korksäure oxydirt (SACC, *A.* 51, 213). — Die Salze der Leinölsäure krystallisiren nicht. Die ätherische Lösung des Bleisalzes hinterlässt an der Luft das Bleisalz der Oxyleinölsäure $C_{16}H_{28}O_5$.

Brom wirkt heftig auf Leinölsäure ein, unter Entbindung von HBr. Kalter Alkohol entzieht dem Reaktionsprodukte ein Oel, während die Säure $C_{16}H_{26}Br_4O_4$ (= $C_{16}H_{22}Br_4O_2 + 2H_2O$) zurück bleibt. Diese krystallisirt aus kochendem Alkohol in Blättchen (SÜSSENGUTH, *Z.* 1865, 563).

11. Elaeomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden, neben Elaeolsäure, im Oel der Samen von Elaeococca vernicia (CLOËZ, *Bl.* 26, 286 und 28, 24). — Rhombische Tafeln, in Aether sehr leicht löslich. Schmelzp.: 48°. Wird an der Luft harzig durch Sauerstoffabsorption. Eine alkoholische Lösung der Säure scheidet am Licht Blättchen der isomeren Elaeostearinsäure aus, die bei 71° schmilzt. War das Elaeococcaöl dem Lichte ausgesetzt, so enthält es elaeostearinsaures Glycerin. — Elaeomargarinsäure und Elaeostearinsäure verwandeln sich beim Erhitzen in mit Wasserstoff gefüllten Röhren auf 175—180° in die isomere, flüssige Elaeolsäure (CLOËZ, *J.* 1878, 738).

12. Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

Bildung. Aus Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ oder den beiden Dibromstearinsäuren $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (OVERBECK, *A.* 140, 49). — Krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen. Schmelzp.: 48°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. In Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol wenig, in heifsem leicht löslich. Verbindet sich direkt mit 2 und 4 Atomen Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Liefert mit rauchender Salpetersäure Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$, Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und Azelaïnsäurealdehyd $C_9H_{16}O_3$. LIMPACH (*A.* 190, 297) erhielt bei dieser Reaktion, aufser Stearoxylsäure und Azelaïnsäure, Pelargonsäure und Stickoxydpelargonsäure, aber keinen Azelaïnsäurealdehyd. — Beim Schmelzen mit Kali, in niederer Temperatur, entsteht eine bei 21° schmelzende Säure $C_{16}H_{30}O_2$ (Hypogäsäure?) und beim Schmelzen bei möglichst hoher Temperatur Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ (MARASSE, *B.* 2, 359). — Die Salze der Stearolsäure krystallisiren gut.

$Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ wird aus wässriger Lösung durch Fällung erhalten. Scheidet sich aus kochendem Alkohol krystallinisch aus. — $Ag.C_{18}H_{31}O_2$. Körniger Niederschlag.

13. Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$.

Bildung. Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 140—150° (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41). — Nadeln; Schmelzp.: 57,5°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, nicht in Wasser. Verbindet sich mit 2 und 4 Atomen Brom. Giebt mit rauchender Salpetersäure Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$, Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ und den öligen Aldehyd $C_{11}H_{20}O_3$.

$Mg(C_{22}H_{39}O_2)_2.3H_2O$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol. — $Ba(C_{22}H_{39}O_2)_2$. In Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

B. Durch Behandeln von alkylirten Acetylessigäthern mit Brom entstehen substituirte Ketone, welche von alkoholischem Kali unter Bildung von Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ zerlegt werden. $CH_3.CO.CHBr.CH_3 + H_2O = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CO\ .CO \end{matrix} + HBr + H_4$ (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 433). Diese Säuren sind nur als krystallisirte Hydrate $3C_nH_{2n-4}O_2 + H_2O$ bekannt, die nicht unzersetzt flüchtig sind. Sie lösen sich meist in siedendem Wasser und geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali zerfallen sie glatt in Ameisensäure und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$.($C_nH_{2n-4}O_2 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_{n-1}H_{2n-2}O_2$). Sie nehmen direkt Brom auf, werden aber von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Mit PCl_5 liefern sie die Chloride $C_nH_{2n-4}O.Cl_2$, die noch nicht in die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ zurück verwandelt werden konnten. — Es sind kräftige Säuren, die Carbonate zerlegen, deren Salze aber meist der eigenthümlichen Formel $2Me_2O.5C_nH_{2n-4}O_2$ entsprechen. DEMARÇAY betrachtet diese Säuren als Diketone $C_nH_{2n}(CO)_2$.

1. Tetrinsäure $3C_4H_4O_2 + H_2O$.

Darstellung. Man übergiefst 72 g Methylacetessigäther $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ mit 10 g Wasser und setzt unter Abkühlen allmählich 80 Thle. Brom hinzu. Nach 10—11 Stunden fügt man das 3—4fache Volumen Wasser hinzu und zerlegt das gefällte Oel durch festes Kali und etwas Alkohol. Vom Produkte wird der Alkohol durch Wasserdampf abdestillirt und der Rückstand mit HCl zerlegt. Die abgeschiedene Tetrinsäure krystallisirt man zunächst aus Wasser und dann aus mit Alkohol versetztem Chloroform um (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 451; vergl. *Bl.* 33, 518). — Lange Nadeln oder trikline Prismen. Schmelzp.: 189°. Siedet unter

Zersetzung bei 268—280°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. 1 Thl. löst sich bei 13,5° in 65,7 Thln. Wasser. Kaum löslich in $CHCl_3$, ziemlich löslich in kochendem, mit etwas Alkohol versetztem Chloroform. Verharzt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 150° glatt in Ameisensäure und Propionsäure. $C_4H_4O_2 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_3H_6O_2$. — Rauchende Salpetersäure bildet in der Kälte krystallisirte Nitroverbindungen; in der Wärme findet totale Verbrennung statt. $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2 und Essigsäure. — Natriumamalgam, sowie Zink und HCl sind ohne Wirkung. — Tetrinsäure bildet mit Brom ein sehr unbeständiges öliges Additionsprodukt. Tetrinsäure ist eine kräftige Säure, deren gut krystallisirte Salze meist der Formel $5C_4H_4O_2.2Mé_2O$ entsprechen; doch giebt es auch Salze $C_4H_4O_2.Mé_2O$ und $2C_4H_4O_2.Mé_2O$.

$2(NH_4)_2O.5C_4H_4O_2$. In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. — $2Na_2O.5C_4H_4O_2 + 12H_2O$. Kleine Tafeln. — $2K_2O.5C_4H_4O_2$. Sehr feine Blättchen. — $2MgO.5C_4H_4O_2 + 10H_2O$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $8H_2O$. — $2CaO.5C_4H_4O_2 + 2H_2O$. Sphärische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2BaO.5C_4H_4O_2 + 3H_2O$. Seideglänzende, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Entsteht beim Sättigen von Tetrinsäure mit Baryt in der Hitze und Verdampfen der Lösung in der Kälte. Krystallisirt bei 80—100° mit $2H_2O$. Neutralisirt man die Säure mit Baryt in der Kälte, so erhält man das in Wasser wenig lösliche Salz $BaO.2C_4H_4O_2 + H_2O$, welches bei längerem Abdampfen mit Wasser in Baryt und das Salz $2BaO.5C_4H_4O_2$ zerfällt. — $2ZnO.5C_4H_4O_2 + H_2O$. Krusten. — $CuO.C_4H_4O_2$. Blaues Pulver; entsteht beim Fällen des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ in der Hitze. — $2Ag_2O.5C_4H_4O_2$. Lange Krystallnadeln, wenig löslich in Wasser.

Chlorid $C_4H_4O.Cl_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Tetrinsäure mit PCl_5. — Flüssig; Siedep.: 172°; spec. Gew. = 1,471 bei 10,5°. Wird von Wasser, Alkohol und Alkalien kaum angegriffen. Giebt mit Chlor und Brom krystallisirte Additionsprodukte. Zerfällt bei längerem Aufbewahren unter Bildung einer flüchtigen, bei 98—99° schmelzenden Säure.

Verbindung $C_4H_4O.Cl_4$. Tafeln; Schmelzp.: 49°. Wird von Wasser, Alkohol und Alkalien in der Kälte nicht angegriffen.

Verbindung $C_4H_4O.Cl_2.Br_2$. Krystalle; schmilzt unter Zersetzung bei 66°.

2. Pentinsäure $3C_5H_6O_2 + H_2O$.

Bildung. Entsteht aus Aethylacetessigäther $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ durch Behandeln desselben erst mit Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 465). — Orthorhombische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Chloroform. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Buttersäure. Bildet mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt.

$2CaO.5C_5H_6O_2 + 2H_2O$. Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser. — $2BaO.5C_5H_6O_2$. Krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich.

Chlorid $C_5H_6O.Cl_2$. Flüssig; Siedep.: 189—191°. Wandelt sich allmählich in eine Säure um. Nimmt direkt Chlor und Brom auf.

3. Hexinsäure $3C_6H_8O_2 + H_2O$.

Bildung. Durch Behandeln von Propylacetessigäther erst mit Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 468). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Löst sich viel schwerer in H_2O, aber viel leichter in $CHCl_3$ als die niederen Homologen. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Valeriansäure.

Das **Chlorid** ist ein nicht unzersetzt siedendes Oel.

Isohexinsäure $3C_6H_8O_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Isopropylacetessigäther mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 469). — Grofse orthorhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 124°. Zerfällt leicht in Ameisensäure und Valeriansäure.

$2BaO.5C_6H_8O_2 + 16H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Das **Chlorid** $C_6H_8O.Cl_2$ ist flüssig und nicht destillirbar. Es bildet mit Brom eine gut krystallisirte Verbindung, die bei 96° schmilzt.

4. Heptinsäure $3C_7H_{10}O_2 + H_2O$.

Bildung. Aus Isobutylacetessigäther mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 472). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°. Wird von Kali in Ameisensäure und Capronsäure zerlegt. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. — $2BaO.5C_7H_{10}O_2 + 10H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

X. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Terebentilsäure $C_9H_{10}O_2$.

Bildung. Die Dämpfe von Terpin $C_{10}H_{16}.2H_2O$ werden bei 400° über Natronkalk geleitet (PERSONNE, *A.* 100, 253). Konnte von HEMPEL (*A.* 180, 86) nicht erhalten werden. — Aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver. Schmelzp.: 90°; Siedep.: 250°. In kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in siedendem. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Sublimirt in Blättern.

Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln, auch das Silbersalz krystallisirt, das Bleisalz ist ein Gummi.

2. Triäthenylbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2$.

Bildung. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 309). — Flüssig; Siedep.: 250 bis 260°.

3. Triäthenyläthylisopropylessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$.

Bildung. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat bei 160° (LOOS, *A.* 202, 324). — Dickölig; Siedep.: 280—300°.

4. Pyroricinsäure $C_{18}H_{30}O_2$ (?).

Bildung. Bei der Destillation von Ricinusöl bis zum Aufblähen bleibt ein gelber, schwammiger Rückstand, der nach dem Waschen mit Alkohol der Formel $C_{21}H_{34}O_2 = C_3H_5.C_{18}H_{29}O_2$ (Pyroricinsäureallylester?) entspricht (SLANEK, *J.* 1854, 464). Durch Verseifen dieses Rückstandes mit Kalilauge, Aussalzen u. s. w. wird die freie Pyroricinsäure gewonnen. — Sie bildet eine gelbe, dickflüssige Masse. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 200° soll aus ihr Caprylsäure entstehen. Das Bleisalz ist in Alkohol und Aether unlöslich.

XI. Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Aus den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind bis jetzt keine Ketone dargestellt worden. Die ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ entstehen aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$ durch Wasserentziehung. $2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$. Dem Dimethylketon $(CH_3)_2CO$ kann durch Schwefelsäure, Aetzkalk u. s. w. Wasser entzogen werden. Bei den höheren Ketonen $C_nH_{2n}O$ gelingt dies nur durch Zinkalkyle (PAWLOW).

Die Ketone $C_nH_{2n-2}O$ verbinden sich direkt mit Brom, HCl, HJ, NH_3 und Wasserstoff.

1. Ketone $C_6H_{10}O$.

1. **Mesityloxyd** $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von H_2SO_4 (KANE), Kalk (FITTIG, *A.* 110, 32), Zinkmethyl oder Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 130) auf Aceton. — Mit Salzsäure gesättigtes Aceton giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali Mesityloxyd (KANE). — *Darstellung.* Reines, wasserfreies Aceton wird ohne Abkühlung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann 2—3 Wochen in der Kälte stehen gelassen. Man wäscht das Produkt mit Wasser, schüttelt es mit concentrirter Natronlauge und destillirt das abgehobene, durch Waschen nicht ganz von Natron befreite Produkt mit Wasserdämpfen. Das Destillat zerfällt beim Fraktioniren in Mesityloxyd (Siedep.: 129—131°) und Phoron $C_9H_{14}O$ (Siedep.: 180—200°) (KASANZEW, Ж. 7, 173; vgl. CLAISEN, *A.* 180, 4). — Stark nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Siedep.: 130°; spec. Gew. = 0,848 bei 23°. Unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Geht beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Aceton über. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entstehen Mesitylen C_9H_{12} und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 193—195°) (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). Bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit verdünnter Salpetersäure entstehen Essigsäure und Oxalsäure (CLAISEN). — PCl_5 erzeugt das ölige, nicht flüchtige Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$, das stark nach Terpentinöl riecht, in Wasser unlöslich ist und an der Luft verharzt. Bei der Destillation über Kalk zerfällt es in HCl und C_6H_9Cl, eine bei 130° siedende, terpentinartig riechende Flüssigkeit (BAEYER, *A.* 140, 298).

Verbindungen. 1. Mesityloxyd verbindet sich leicht mit Ammoniak zu Diacetonamin $C_6H_{13}NO$ (S. 244).

2. Mit Brom. $C_6H_{10}O.Br_2$ (CLAISEN). Die Lösung von Mesityloxyd in (10 Thln.) CS_2 nimmt direkt (2 At.) Brom auf. Das Produkt kann mit Wasserdämpfen überdestillirt werden. — Schweres, äufserst leicht zersetzbares Oel.

3. Mit HJ. $C_6H_{11}JO$ (PAWLOW). Mesityloxyd absorbirt Jodwasserstoffgas. Die Verbindung ist ein schweres, dunkles Oel, das durch alkoholisches Kali wieder in HJ und $C_6H_{10}O$ zerfällt.

4. Mit Wasserstoff. a. $C_{12}H_{20}O$ (CLAISEN). Man trägt (3procentiges) Natriumamalgam in die Lösung von 25 g Mesityloxyd in 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser ein und fällt nach einigen Tagen mit Wasser. — Campherartig riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 213—217°. Giebt mit Chlorzink Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$ (?) u. a. (BAEYER).

b. $C_{24}H_{42}O$ (?). Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ziemlich verdünnte, wässrig-alkoholische Lösung von Mesityloxyd (CLAISEN). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 110—120°.

5. Mit Blausäure. Säure $C_8H_{13}NO_3$. Mit Chlorwasserstoffgas gesättigtes Aceton bleibt 10—12 Tage stehen und wird dann mit Wasser gefällt. Das ölige Produkt kocht man 12 Stunden lang mit KCy und Alkohol und filtrirt dann nach dem Erkalten. Auf dem Filter bleibt ein in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches Krystallpulver. Das Filtrat kocht man mit Aetzkali, so lange NH_3 entweicht, destillirt dann den Alkohol ab, neutralisirt den Rückstand mit HCl, dampft stark ein und übersättigt mit HCl. Es fällt die Säure $C_8H_{13}NO_3$ aus. $C_6H_{10}O + 2HCN + 2H_2O = C_8H_{13}NO_3 + NH_3$ (SIMPSON, *A.* 148, 351). — Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen prismatischen Nadeln. Schmelzp.: 171°. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser und in kaltem Alkohol. Reagirt sauer, treibt CO_2 aus. Die Salze sind meist sehr löslich in Wasser. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. — $Ag.C_8H_{12}NO_3$. Perlmutterglänzende Tafeln, in Wasser sehr löslich.

6. Mit Platinchlorür (?). $C_6H_{10}O.PtCl_2$. *Bildung.* Aus Aceton und $PtCl_4$ (S. 243).

Trichlormesityloxyd (?) $C_6H_7Cl_3O$. *Bildung.* Aus Aceton und Chlor (S. 250).

2. **Dumasin.** *Bildung.* Beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine glühende Röhre oder bei raschem und starkem Erhitzen von Acetaten (KANE), namentlich von 2 Thln. Bleizucker mit 1 Thl. CaO (HEINTZ, *Pogg.* 68, 277). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 120—125° (FITTIG, *A.* 110, 21). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (Unterschied von Mesityloxyd). — $C_6H_{10}O.NaHSO_3 + 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser bewirkt sofortige Spaltung.

Dichlordumasin $C_6H_8Cl_2O$. *Bildung.* Beim Destilliren von Dumasin mit MnO_2 und HCl (FITTIG). — Oel. Siedep.: 150—155°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

3. **Allylaceton** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Allylacetessigäther mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *A.* 187, 35). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 128—130°; spec. Gew. = 0,834 bei 27° (gegen H_2O von 17,5°). — Verbindet sich unter gewissen Umständen mit Natriumdisulfit zu einer amorphen, in Wasser äußerst löslichen Verbindung $C_6H_{10}O.(NaHSO_3)_2$ (Sulfonsäuresalz?) (O. HOFMANN, *A.* 201, 81). — Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Giebt mit PCl_5: C_6H_9Cl und $C_6H_{10}Cl_2$ (HENRY, *J.* 1878, 379)

2. Keton $C_7H_{12}O$.

Bildung. Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, *A.* 159, 294). $C_9H_{12}O_5 = C_7H_{12}O + 2CO_2$. — Oel. Siedep.: 110—115°.

3. Keton $C_8H_{14}O$.

Bildung. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Chlorpropionyl $C_3H_4O.Cl$ auf 1 Mol. Zinkmethyl, in der Kälte, neben Methyläthylketon (PAWLOW, *Ж.* 8, 319; *A.* 188, 138). — Oel. Siedep.: 167—168°; spec. Gew. = 0,8770 bei 0°; 0,8620 bei 18°. Verbindet sich mit Jodwasserstoffgas zu dunklem, öligen $C_8H_{15}JO$.

4. Keton $C_{10}H_{18}O$.

Bildung. Aus 1 Mol. Isobutyrylchlorid $C_4H_7O.Cl$ und 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ (PAWLOW). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 189—191°; spec. Gew. = 0,8700 bei 0°; = 0,8550 bei 20°. Verbindet sich mit Salzsäuregas zu öligem $C_{10}H_{19}ClO$. — Die Verbindung $C_{10}H_{19}JO$ ist dunkel gefärbt und krystallinisch.

5. Keton $C_{12}H_{22}O$.

Bildung. Bei der Bereitung von Dimethylisobutylcarbinol (aus 1 Mol. $C_4H_7O.Cl$ und 2 Mol. $Zn(CH_3)_2$) entsteht oft gar kein tertiärer Alkohol, sondern Methylisobutylketon und das Keton $C_{12}H_{22}O$ (PAWLOW). — Flüssig. Siedep.: 217—219°; spec. Gew

= 0,8640 bei 0°; = 0,8490 bei 20°. — Die Verbindung $C_{12}H_{22}O.HCl$ ist ein hellgelbes Oel. — $C_{12}H_{22}O.HJ$.

6. Keton $C_{14}H_{26}O$ (?).

Amenylvaleron $C_4H_9.CO.C_9H_{17}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 302). — Flüssig. Siedep.: 279—285°; spec. Gew. = 0,836 bei 7°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

XII. Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

1. Phoron $C_9H_{14}O = (CH_3)_2.C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$ (?).

Bildung. Entsteht, neben Mesityloxyd, aus Aceton und Aetzkalk (FITTIG, *A.* 110, 32), oder beim Behandeln von Aceton mit Salzsäure und dann mit alkoholischem Kali (BAEYER, *A.* 140, 301). — Nitrosotriacetonamin zerfällt beim Erwärmen mit starker Natronlauge glatt in Phoron, Wasser und Stickstoff. $C_9H_{16}N_2O_2 = C_9H_{14}O + H_2O + N_2$ (HEINTZ, *A.* 187, 250). — *Darstellung.* Siehe Mesityloxyd (S. 375).

Grofse, gelblich grüne Prismen. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 196°. Zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in wenig Aceton, H_2O und Pseudocumol C_9H_{12} (JACOBSEN, *B.* 10, 855). Mit conc. H_2SO_4 erhält man Aceton, H_2O und Mesitylen C_9H_{12} und bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Aceton und Mesityloxyd (CLAISEN, *A.* 180, 18). Von verdünnter Salpetersäure wird Phoron zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. PCl_5 giebt ein Chlorid $C_9H_{13}Cl$, das mit alkoholischem Kali wieder in Phoron übergeht.

Verbindungen. 1. Mit Brom. Tetrabromid $C_9H_{14}O.Br_4$. — *Darstellung.* Brom wird in eine Lösung von Phoron in CS_2 getröpfelt (CLAISEN). — Flache, sechsseitige, monokline Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Desoxyphoron $C_{18}H_{28}O$ über.

2. Mit HJ. $C_9H_{15}JO$. *Darstellung.* Man leitet HJ in ein Gemenge von Phoron und conc. Jodwasserstoffsäure (KASANZEW, *Ж.* 7, 174). — Nicht flüchtiges Oel, krystallisirt in der Kälte und schmilzt dann bei + 13°. Zerfällt mit alkoholischem Kali sofort in HJ und Phoron.

3. Mit Wasserstoff. Desoxyphoron $C_{18}H_{28}O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Phoronlösung mit Zink und Schwefelsäure, und ebenso aus Phorontetrabromid (CLAISEN). — Krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Aether in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Sublimirt; lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol.

4. Mit Blausäure. Mit Salzsäuregas gesättigtes Phoron wird mit Alkohol und KCy gekocht. Es entsteht ein neutrales, stickstoffhaltiges Krystallpulver, das aus siedendem Alkohol in Blättchen krystallisirt. In kaltem Wasser und Alkohol ist der Körper unlöslich. Mit alkoholischem Kali gekocht, entweicht kein NH_3 (SIMPSON, S. 375).

2. Isophoron $C_9H_{14}O$.

Bildung. Bei der Destillation von 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Kalk (BENEDIKT, *A.* 162, 303), neben Metaceton (FRÉMY, *A.* 15, 278). Ebenso bei der Destillation eines Syrups von Krümelzucker mit Kalk (LIÈS-BODART, *A.* 100, 353). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 208—212°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ oxydirt (KACHLER, *A.* 164, 82). PCl_5 erzeugt ein bei 175° siedendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$. Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} (LIÈS).

3. Campherphoron (Camphren) $C_9H_{14}O$.

Bildung. Bei der Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, LIÈS, *A.* 72, 293); bei 5—6stündigem Erwärmen von 1 Thl. Campher mit 4 Thln. Schwefelsäure auf 100° (CHAUTARD, *J.* 1857, 483; SCHWANERT, *A.* 123, 298). — Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200—205° (FITTIG, *A.* 112, 311); Siedep.: 230—235° (SCHWANERT); = 206—215° (KACHLER, *A.* 164, 88); spec. Gew. = 0,939 bei 12° (F.); = 0,9614 bei 20° (SCHW.). — Unlöslich in Wasser. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Adipinsäure, von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ oxydirt (K.). — Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12}. — PCl_5 liefert ein bei 205° siedendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$ vom spec. Gew. = 1,038 bei 14° (SCHW.). — Natrium erzeugt die Verbindung $C_9H_{13}NaO$, aus welcher man durch Behandeln mit CH_3J oder Chloracetyl die Aether $C_9H_{13}.OCH_3$ (Siedep.: 225—230°) und $C_{18}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ (Siedep.: 230—240°) erhält (SCHW.). Ist vielleicht identisch mit Isophoron.

4. **Diallylaceton** $C_9H_{14}O = (C_3H_5)_2CH.CO.CH_3$.

Bildung. Beim Zerlegen von Diallylacetessigäther mit concentrirter wässriger Kalilauge, neben Diallylessigsäure u. a. K. (WOLFF, *A.* 201, 48). — Siedep.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

XIII. Keton $C_nH_{2n-6}O$ (?).

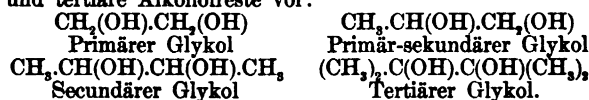
Methyltriäthenyldiäthylpropylketon $C_{15}H_{24}O = (C_2H_5)_2.CH.CO.C_3H_4(C_2H_3)_3$ (?).

Bildung. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 203, 312). — Flüssig. Siedep.: 280—300°.

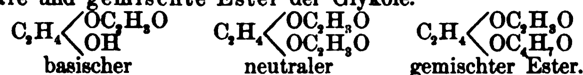
C. Mehratomige Verbindungen.

I. Zweisäurige Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$.

Der Austausch zweier Wasserstoffatome in Carbüren gegen zwei HO-Gruppen führt zu Glykolen. Um diese Körper zu erhalten, behandelt man gewöhnlich die Bromide $C_nH_{2n}Br_2$ mit Silberacetat (WÜRTZ) oder mit Kaliumacetat und Alkohol (ATKINSON) und zerlegt den gebildeten Essigester mit Kali oder Baryt. Auch durch bloſses Erhitzen der Bromide mit viel Wasser (und Bleioxyd im Rohr) werden Glykole gebildet. Dieselben erleiden aber infolge der hohen Temperatur meist gleich eine weitere Zersetzung, und zerfallen in Wasser und Ketone oder Aldehyde (S. 306). In den Glykolen kommen primäre, secundäre und tertiäre Alkoholreste vor:

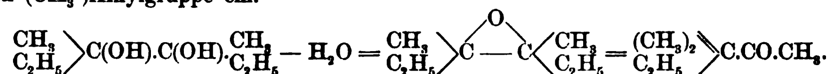


Die Glykole vermögen, nach Analogie mit den zweisäurigen Mineralbasen wie $Ba(OH)_2$ u. a., sich mit 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure zu verbinden. Es resultiren dann basische, neutrale und gemischte Ester der Glykole.



Diejenigen Glykole, welche die Gruppe $CH_2.OH$ enthalten, unterliegen einer normalen Oxydation, d. h. sie tauschen 2 Atome H gegen 1 Atom Sauerstoff aus. $C_nH_{2n+2}O_2 + O_2 = C_nH_{2n}O_3 + H_2O$.

Glykole, welche zweimal die tertiäre Gruppe $R_2.C(OH)$ enthalten, heiſsen Pinakone. Sie entstehen durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n}O$. $2C_nH_{2n}O + H_2 = C_{2n}H_{4n+2}O_2$. Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in Wasser und Pinakoline $C_nH_{2n}O$, d. h. Ketone mit einem tertiären Alkoholradikal. Es tritt hierbei eine Wanderung der einen (CH_3-)Alkylgruppe ein.



Die Aetherifikation der Glykole, d. h. ihre direkte Verbindbarkeit mit (organischen) Säuren unterliegt genau denselben Gesetzen, wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1812). — Die Aetherifikation der primären Glykole erfolgt rascher und in weiteren Grenzen, als jene der secundären Glykole und bei diesen rascher und weiter als bei tertiären Glykolen.

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
$CH_2(OH).CH_2.OH$	42,93	53,86
$CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH$	49,29	60,07
$CH_3.CH(OH).CH_2.OH$	36,43	50,83
$CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$	17,79	32,79
$(CH_3)_2.C(OH).C(CH_3)_2.OH$	2,58	5,85
Resorcin $C_6H_4(OH)_2$	0	7,08

Ein Methylenglykol $CH_2(OH)_2$ ist nicht existenzfähig. Es giebt zwar Alkyl- und Säurederivate $CH_2(OR)(OR_1)$ dieses Körpers, dieselben sind aber als Derivate des Ameisensäurealdehyds bei Letzterem beschrieben, da bei den Spaltungen dieser Derivate nur Ameisensäurealdehyd, oder dessen nächste Umwandlungsprodukte, auftreten.

1. Aethylenglykol $C_2H_6O_2 = CH_2(OH).CH_2(OH)$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 400).

Bildung. Aus Aethylenchlorojodid C_2H_4ClJ und feuchtem Silberoxyd bei 160—200° (SIMPSON, *A. Spl.* 6, 253). Eine concentrirte wässrige Lösung des Neurins zerfällt beim Kochen in Trimethylamin und Glykol (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 200). Beim Erhitzen von Aethylenchlorid oder Aethylenbromid mit PbO und dem 15—20fachen Volumen Wasser auf 140—170° (ELTEKOW, *B.* 6, 558); auch aus Aethylenbromid und Wasser bei 140—150° (NIEDERIST, *A.* 186, 393). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge von 188 g $C_2H_4.Br_2$, 138 g K_2CO_3 und 1 Liter H_2O (oder 32 Thle. $C_2H_4.Br_2$, 25 Thle. K_2CO_3, 350 Thle. H_2O (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 293) 10 Stunden lang am Rückflusskühler (bis alles $C_2H_4.Br_2$ verschwunden), verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Krystallisation des KBr, filtrirt und wäscht das KCl mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird zunächst im Wasserbade und dann über freiem Feuer destillirt (ZELLER, HÜFNER, *J. pr.* [2] 11, 229). Daneben entsteht Bromäthylen C_2H_3Br. Statt Potasche kann, aber weniger vortheilhaft, Soda angewendet werden. Baryumcarbonat ist ohne Wirkung (STEMPNEWSKY, *A.* 192, 241). ERLENMEYER (*A.* 192, 255) räth, den gebildeten Glykol statt mit Alkohol allein, mit Alkohol unter Zusatz des gleichen Gewichtes Aether auszuziehen und den Auszug mit CO_2 zu sättigen, um das gebildete Kaliumglykolat $C_2H_5KO_2$ zu zerstören. — Bei 130stündigem Erhitzen von Aethylenbromid mit 26 Thln. Wasser, in geschlossenen Gefäßen auf 100°, erhält man über 60% der theoretischen Ausbeute an Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354).

Süfsschmeckende Flüssigkeit; Siedep.: 197—197,5° (i. D.) bei 764,5 mm; spec. Gew. = 1,125 bei 0°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether. Eine wässrige Glykollösung wird von Platinschwarz zu Glykolsäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ (DEBUS, *A.* 110, 316). Glykol mit festem Kali auf 250° erhitzt, zerfällt fast vollständig in Oxalsäure und viel Wasserstoff (charakteristisch). $C_2H_6O_2 + 2KHO = K_2C_2O_4 + 8H$. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Glykol entstehen chlorhaltige und chlorfreie Verbindungen. Von Letzteren ist die eine krystallisirbar, bei 39° schmelzbar und siedet gegen 200°; die andere Verbindung $C_6H_{12}O_4$ ist ölartig und siedet bei 240° (A. MITSCHERLICH, *J.* 1863, 485). — Bei der Elektrolyse von mit verd. H_2SO_4 versetztem Glykol entstehen Ameisensäure, Glykolsäure, einfaches und polymeres Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 313). Durch Chlorzink wird Glykol bei 250° in Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd gespalten. Glykol mit viel Wasser auf 200 bis 210° erhitzt, giebt ebenfalls Aldehyd (NEVOLE, *Bl.* 25, 289). PCl_5 erzeugt Aethylenchlorid. Mit Natrium entstehen die Verbindungen $C_2H_5NaO_2$ (krystallinische Masse) und $C_2H_4Na_2O_2$ zerfließlich, löslich in absolutem Alkohol). Glykol löst $Ca(OH)_2$ und sehr leicht Aetzkali.

Monäthyläther $C_4H_{10}O_2 = C_2H_4(OH)(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Natriumglykol und C_2H_5J. — Siedep.: 134° bei 721,5 mm; spec. Gew. = 0,926 bei 13° (DEMOLE, *B.* 9, 745).

Gechlorter Aethylglykoläther $CH_2(OH).CHCl.(OC_2H_5)$ = Oxychloräther S. 139.

Diäthyläther $C_6H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 123,5° bei 758,8 mm; spec. Gew. = 0,7993 bei 0° (WÜRTZ).

Salzsaurer Glykoläther (Glykolchlorhydrin) $C_2H_5ClO = CH_2(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Mit Salzsäuregas gesättigter Glykol wird auf 100° erwärmt. Aus Glykol und ClS (CARIUS, *A.* 124, 257). $2C_2H_6O_2 + 4ClS = 2C_2H_5ClO + 2HCl + SO_2 + S_3$. Aus Aethylen und ClOH (CARIUS, *A.* 126, 197; vergl. BUTLEROW, *A.* 144, 40). — *Darstellung.* Man versetzt Glykol mit einem geringen Ueberschuss an ClS, erhitzt im Wasserbade, bis die Gasentwickelung aufhört, und schüttelt mit Aether aus (CARIUS). — Siedep.: 128° (130—131° HENRY, *B.* 7, 70); spec. Gew. = 1,24 bei 8°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Geht durch Natriumamalgam und Wasser in Alkohol über (LOURENÇO, *A.* 120, 92). Wird vom Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt. $CH_2Cl.CH_2(OH) + O_2 = CH_2Cl.CO_2H + H_2O$ (KRIWAXIN, *Z.* 1871, 265). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfitlösung auf 180° wird Isäthionsäure gebildet. — Erhitzt man 1 Mol. salzsauren Glykol mit 2 Mol. Brom 3 Stunden lang auf 130—140°, so entstehen, neben HCl und HBr, $C_2H_4.ClBr$, $C_2H_4.Br_2$, $C_2H_4.(OH).Br$, $C_2H_4Br(C_2H_3BrO_2)$, Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Aus C_2H_5ClO und HBr entstehen bei 160—170° wesentlich $C_2H_4.Cl_2$ und daneben $C_2H_4.ClBr$, $C_2H_4.Br_2$ und C_2H_5BrO (DEMOLE, *B.* 9, 556).

Der zweifach-salzsaure Glykoläther $C_2H_4.Cl_2$ ist mit Aethylenchlorid identisch.

Bromwasserstoffsaurer Glykoläther (Bromhydrin) $C_2H_5BrO = CH_2(OH).CH_2Br$ *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 115—120°, neben Polyäthern (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 284). Aus Glykol und HBr bei 100° (HENRY, *J.* 1872, 304). Aus 3 Mol. Glykol und 1 Mol. PBr_3 (DEMOLE, *B.* 9, 48). — Siedep.: 147° (H.), 155° (L.); Spec. Gew. = 1,66 bei 8° (H.).

Gebromtes Bromhydrin $CHBr_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und einer 7—8procentigen Lösung von HBrO, neben $C_2H_3Br.Br_2$ und dem Körper $C_2H_5BrO_2$ (DEMOLE, *B.* 9, 49). — Flüssig; Siedep.: 179—181°; spec. Gew. = 2,35 bei 0°. In Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Reducirt die ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromäthylenoxyd $C_2H_3Br.O$ und HBr.

Jodwasserstoffsaurer Glykoläther $C_2H_5JO = CH_2(OH).CH_2J$. Glykol verbindet sich mit Jodwasserstoffgas direkt zu Aethylenjodür (SIMPSON, *A.* 113, 121). Man erhält das Jodhydrin durch Kochen des Chlorhydrins mit KJ (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 144, 42). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. In Wasser ziemlich löslich. Giebt mit Zinkmethyl Isopropylalkohol und mit $Zn(C_2H_5)_2$ secundären Butylalkohol (B., O., *A.* 145, 257).

Aethyljodhydrin $C_2H_4.(OC_2H_5).J$. *Bildung.* Aus Monoäthylglykoläther und PJ_3 (DEMOLE, *B.* 9, 746). Durch Erhitzen von Aethylenjodür mit Alkohol auf 70—75° (BAUMSTARK, *B.* 7, 1172). — Senfölartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 154—155°.

Salpetrigsaurer Glykoläther = $C_2H_4.(NO_2)_2$ (?) (S. 315).

Einfach-salpetersaurer Glykoläther $C_2H_4(OH)(NO_3)$. *Bildung.* Aus Glykolbromhydrin und $AgNO_3$ (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 243). — Flüssig; in Wasser löslich; spec. Gew. = 1,31 bei 11°.

Zweifach-salpetersaurer Glykoläther $C_2H_4(NO_3)_2$. *Bildung.* Glykol wird bei 0° in Salpeterschwefelsäure gelöst (HENRY, *B.* 3, 530). Man nimmt auf 42 g Glykol 100 g rauchende Salpetersäure und 200 g H_2SO_4 (66° B.) (CHAMPION, *Z.* 1871, 469). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Detonirt durch den Schlag. Spec. Gew. = 1,4837 bei 8°. In Wasser unlöslich.

Salpetrig-salpetersaurer Glykoläther = $C_2H_4.N_2O_5$ (?) (S. 315).

Glykolchloronitrat $C_2H_4.Cl(NO_3)$. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 149—150°. Spec. Gew. = 1,378 bei 21°.

Glykolbromonitrat $C_2H_4.Br(NO_3)$ (HENRY). Siedep.: 164—165°. Spec. Gew. = 1,735 bei 8°.

Glykolschwefelsäure $C_2H_4(OH).(SO_4H)$. *Bildung.* Aus Glykol (SIMPSON, *A.* 112, 146) oder Chlorhydrin (OPPENHEIM, *B.* 3, 735) und concentrirter Schwefelsäure bei 150°. — Das Baryumsalz $(C_2H_5SO_5)_2Ba$ krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas bei 100°.

Chlorid der Glykolschwefelsäure $C_2H_4(OH)SO_2Cl$. *Bildung.* Aus Glykol und SO_2Cl_2 (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 342). — Gelbliche Flüssigkeit, nicht flüchtig, unlöslich in Aether. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt, zerfällt aber mit heifsem Wasser leicht in Salzsäure und Glykolschwefelsäure, resp. Glykol und Schwefelsäure.

Glykoldischwefelsäure $C_2H_6S_2O_8 = \begin{matrix} CH_2.O.SO_2.HO \\ \vdots \\ CH_2.OSO_2.HO \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Glykol und Schwefelsäurechlorid $SO_2(OH)Cl$ (Chlorsulfonsäure) bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 2). — Dicker Syrup. Erhitzt sich auf Zusatz von Wasser und zerfällt damit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser tritt völlige Spaltung in Glykol und Schwefelsäure ein. — Die Salze sind in Alkohol unlöslich; sie krystallisiren meistens nicht oder undeutlich. — $K_2.C_2H_4S_2O_8$. Prismen. — $Ba.C_2H_4S_2O_8 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln.

Triäthylenmonoborat $B(C_2H_4.OH)_3O_3$. *Bildung.* Aus Glykol und BCl_3 (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 392). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 161,7°. Fast unlöslich in absolutem Aether; löslich in $CHCl_3$. Wird von Wasser in Glykol und Borsäure gespalten.

Diformin $C_2H_4(CHO_2)_2$. *Bildung.* Beim anhaltenden Kochen von Glykol mit höchst concentrirter Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 7, 263). Auch aus Oxalsäure und Glykol (LORIN, *Bl.* 22, 104). — Siedep.: 174°. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 220—240° in CO_2, CO, H_2O, C_2H_4.

Monoacetat $C_2H_4(OH)(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* 1 Thl. $C_2H_4.Br_2$, 1 Thl. $K.C_2H_3O_2$ und 2 Thle. Alkohol (85%) werden am Kühler gekocht (ATKINSON, *A.* 109, 232). Bei 20-

stündigem Kochen von 195 g $C_2H_4.Br_2$, 102 g wasserfreiem Kaliumacetat und 200 g Alkohol (spec. Gew. = 0,82) entsteht direkt Glykol, neben Essigäther (DEMOLE, *A.* 173, 117). — Siedep.: 182°. Mischt sich mit Wasser. Geht beim Kochen mit $C_2H_4.Br_2$ und Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Glykol über (DEMOLE, *A.* 177, 45). Zerfällt beim Erhitzen mit Chloracetyl in Acetochlorhydrin und Diacetat (LOURENÇO, *A.* 114, 127).

Diacetat $C_2H_4.(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ oder $C_2H_4.J_2$ und $Ag.C_2H_3O_2$ (WÜRTZ); aus $C_2H_4.Br_2$ und wasserfreiem $K.C_2H_3O_2$ bei 150—200° (DEMOLE, *A.* 177, 49). — Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 1,128 bei 0°. Löslich in 7 Thln. Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Monoacetat, Essigsäure und Essigäther.

Acetochlorhydrin $C_2H_4.Cl(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch äquivalenter Menge Glykol und Essigsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf 100° (SIMPSON, *A.* 112, 147); Salzsäuregas wird bei 100° in Glykolmonoacetat geleitet (SIMPSON, *A.* 113, 116). Aus Glykol und Chloracetyl in der Kälte und im offenen Rohr (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 260; *A.* 114, 126). Aus Aethylen und essigsaurem Chlor (SCHÜTZENBERGER, LIPPMANN, *A.* 138, 325). Aus Glykolchlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 110° (LADENBURG, DEMOLE, *B.* 6, 1024) oder aus Chlorhydrin und Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur (HENRY, *B.* 7, 70). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,1783 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit Kali Aethylenoxyd $C_2H_4.O$.

Acetobromhydrin $C_4H_7BrO_2 = C_2H_4.Br.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Monoacetat und HBr bei 100° (DEMOLE, *A.* 173, 121). — Siedep.: 161—163°. In Wasser wenig löslich. Giebt mit starker Natronlauge Aethylenoxyd.

Bromacetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = C_2H_4.Br.(C_2H_2BrO_2)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und Brom bei 130°, neben anderen Produkten (DEMOLE, *B.* 9, 557). — Siedet nicht ohne Zersetzung bei 230—240°.

Gebromtes Acetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = CHBr_2.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus gebromtem Bromhydrin und $C_2H_3O.Cl$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,98 bei 0° (DEMOLE, *B.* 9, 51).

Acetojodhydrin $C_2H_4.J.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Glykolmonoacetat oder ein Gemenge von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit HJ-Gas gesättigt (SIMPSON, *A.* 113, 123). — Schweres Oel, krystallisirt in der Kälte in Tafeln. Giebt mit Kali Aethylenoxyd.

Acetonitrat $C_2H_4.(NO_3).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Durch Lösen von Monoacetat in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 259). — Oel, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Spec. Gew. = 1,29 bei 18°.

Monobutyrat $C_2H_4.(OH).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Glykol und 1 Mol. Buttersäure bei 200° (LOURENÇO, *A.* 114, 123). — Siedep.: 215—225°. Unlöslich in Wasser.

Dibutyrat $C_2H_4.(C_4H_7O_2)_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

Butyrochlorhydrin $C_2H_4.Cl.C_4H_7O_2$. *Bildung.* Aus Glykol, Buttersäure und HCl-Gas bei 100° (SIMPSON). — Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,0854 bei 0°.

Acetobutyrin $C_2H_4.(C_2H_3O_2).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und buttersaurem Silber (SIMPSON, *A.* 113, 117); aus Monoacetat und Butyrylchlorid bei 100° (LOURENÇO), neben Acetochlorhydrin. — Siedep.: 212°.

Monoisovalerat $C_2H_4.(OH).(C_5H_9O_2)$ (LOURENÇO). Siedep.: 235—245°.

Diisovalerat $C_2H_4(C_5H_9O_2)_2$ (LOURENÇO). Siedep.: 255°.

Acetoisovalerat (LOURENÇO). Siedep.: 230°.

Distearat $C_2H_4.(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (WÜRTZ). Blättchen. Schmelzp.: 76°.

Aethylenäthylidenoxyd $C_4H_8O_2 = CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}O.CH_2\\ \vdots\\ O.CH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Aldehyd und überschüssigem Glykol bei 100° (WÜRTZ, *A.* 120, 328). — Flüssig; Siedep.: 82,5° bei 765,8 mm; spec. Gew. = 1,0002 bei 0°. Löslich in $1^1/_2$ Vol. Wasser, daraus durch $CaCl_2$ abscheidbar. Wird von Kali nicht angegriffen. Giebt mit Essigsäure bei 140° Glykoldiacetat.

Chloralglykolat $C_6H_8Cl_6O_4 = \left\langle\begin{matrix}CH_2.O.CH(OH).CCl_3\\ CH_2.O.CH(OH).CCl_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Glykol und wasserfreiem Chloral (HENRY, *B.* 7, 762). — Scheidet mit conc. Schwefelsäure Chloral ab. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht $\begin{matrix}CH_2.O.CHCl.CCl_3\\ \vdots\\ CH_2.O.CHCl.CCl_3\end{matrix}$ — eine nicht flüchtige, zähe Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,73 bei 17°.

Chloralglykolchlorhydrin $C_4H_6Cl_4O_2$ = $CH_2Cl.CH_2.O.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Aus wasserfreiem Chloral und Glykolchlorhydrin (HENRY). — Giebt mit PCl_5 Pentachloräther $C_4H_5Cl_5O$.

Polyäthylenglykole $(C_2H_4.O)_x.H_2O$.

Aethylenoxyd $C_2H_4.O$ verbindet sich direkt mit Wasser zu Glykol. Ist das Aethylenoxyd im Ueberschuss, so entstehen Polyäthylenglykole (WÜRTZ, *A. ch.* [3], 69, 330). Dieselben Polyglykole erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Glykol mit Aethylenbromid auf 115—120°. Steigt hierbei die Temperatur über 130°, so resultiren die bromwasserstoffsauren Aether der Polyglykole. Die entsprechenden HCl-Aether der Polyglykole erhält man aus Glykolchlorhydrin und Glykol bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 275). $C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4.Br_2 = 2C_2H_4Br(OH)$ und $C_2H_4Br(OH) + C_2H_4(OH)_2 = C_4H_{10}O_3 + HBr = C_4H_9O_2Br + H_2O$. Ebenso $C_2H_4Br(OH) + 2C_2H_4(OH)_2 = C_6H_{14}O_4 + HBr + H_2O$ u. s. w.

1. **Diäthylenglykol** $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ oder Bromhydrin bei 115—120° (LOURENÇO); aus Aethylenoxyd und Wasser oder besser Aethylenoxyd und Glykol bei 100° (WÜRTZ). Aus Glykolmonoacetat und Natriumglykol bei 130—140° (MOHS, *Z.* 1866, 495). $C_2H_4(OH).(C_2H_3O_2) + C_2H_4(OH)ONa = C_4H_{10}O_3 + Na.C_2H_3O_2$. — Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,132 bei 0°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit conc. HJ bei 100° Aethylenjodür. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure $C_4H_6O_5$ oxydirt.

Chlorhydrin $C_4H_9O_2.Cl$. *Bildung.* Durch Sättigen von Aethylenoxyd mit HCl-Gas; aus Aethylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (WÜRTZ). 1 Mol. Chlorhydrin und 2 Mol. Glykole werden auf 140° erhitzt, dann mit HCl-gas gesättigt und wieder auf 100° erhitzt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 290). — Siedep.: 180—185° (L.); 200° (W.). Löst sich in Wasser.

Bromhydrin $C_4H_9O_2.Br$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 160° (LOURENÇO). — Siedep.: 205°.

Diacetat $C_4H_8O(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenoxyd und Eisessig oder Essigsäureanhydrid bei 100°; auch aus Aethylenoxyd und Glykoldiacetat (WÜRTZ). — Siedep.: 245—251°.

2. **Triäthylenglykol** $C_6H_{14}O_4 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol (LOURENÇO). — Siedep.: 290°; spec. Gew. = 1,138. Mit Alkohol und Wasser mischbar, löslich in viel Aether. Wird von Salpetersäure zu Diglykoläthylensäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

Chlorhydrin $C_6H_{13}O_3.Cl$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykolchlorhydrin (LOURENÇO). — Siedep.: 222—232°. Löslich in Wasser.

Bromhydrin $C_6H_{13}O_3.Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250°.

Diacetat $C_6H_{12}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 300°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

3. **Tetraäthylenglykol** $C_8H_{18}O_5$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol, aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ (LOURENÇO). — Siedep.: 230° bei 25 mm.

Chlorhydrin $C_8H_{17}O_4.Cl$. Siedep.: 262—272°. Löslich in Wasser.

Diacetat $C_8H_{16}O_3(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: über 320°.

4. **Pentaäthylenglykol** $C_{10}H_{22}O_6$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 120° (LOURENÇO). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 281° bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alhohol, Aether.

5. **Hexaäthylenglykol** $C_{12}H_{26}O_7$. *Bildung.* Wie Diäthylenalkohol (LOURENÇO). — Siedep.: 325° bei 25 mm. Sehr zähe Flüssigkeit.

2. Propylenglykole $C_3H_8O_2$.

1. **Gewöhnlicher** $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und $Ag.C_2H_3O_2$ (WÜRTZ). Aus Propylenchlorid oder Bromid, 15—20 Vol. H_2O und PbO bei 140—150°, neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, *Ж.* 10, 210. Aus 125 g $C_3H_6.Br_2$, 87,7 g K_2CO_3 und 1,5 Liter H_2O entstehen bei 3tägigem Kochen nur 5 g Propylenglykol (HARTMANN, *J. p.* [2] 16, 383). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit 36 Thln. Wasser werden 43% der theoretischen Menge Propylenglykol erhalten (NIEDERIST, *A.* 196, 359). Propylenglykol entsteht beim Behandeln von Glycerinchlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ mit Natriumamalgam (LOURENÇO, *A.* 120, 91) oder besser aus Glycerinacetobromhydrin

(Rohprodukt der Einwirkung von Bromacetyl auf Glycerin) mit Kupfer-Zink und etwas Salzsäure (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 84); bei der Destillation von Mononatriumglycerin (BELOHOUBEK, *B.* 12, 1873); (Ausbeute: 10% vom Gewicht des Glycerins).

Siedep.: 188—189°. Spec. Gew. = 1,051 bei 0°, = 1,038 bei 23° (WÜRTZ). Schmeckt süsslich. Mit Wasser oder Alkohol mischbar. Löslich in 12—13 Vol. Aether. Wird von Platinschwarz zu Milchsäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt Glykolsäure und Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Kali auf 250° in Wasserstoff und Oxalsäure. Mit Chlorzink entsteht Propionaldehyd. Conc. Jodwasserstoffsäure reducirt zu Isopropyljodid (WÜRTZ, *A. Spl.* 1, 381). — Chromsäuregemisch oxydirt ausschliefslich zu Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 11, 1256). Beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser und 1—2 Tropfen Salzsäure auf 215—220° wird Propionaldehyd gebildet (LINNEMANN, *A.* 192, 61). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° entstehen Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW). Beim Behandeln mit Chlorzink oder 50procentiger Schwefelsäure entsteht nur Propionaldehyd (FLAWITZKY, *Ж.* 10, 348).

Chlorhydrin $C_3H_7ClO = CH_3.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Propylenglykol und HCl (OSER, *A. Spl.* 1, 254). Allylchlorid mit 3 Thln. conc. H_2SO_4 übergossen, nach 24 Stunden im Wasserbade erwärmt und dann mit der 8—10fachen Menge H_2O destillirt, geht in Chlorhydrin C_3H_7ClO über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367). — Siedep.: 127°; spec. Gew. = 1,1302 bei 0°. Löslich in Wasser. — Giebt mit P_2O_5 ein Gemisch von Allylchlorid und Chlorpropylen C_3H_5Cl (HENRY, *Z.* 1871, 600) und mit HNO_3 Chloressigsäure (HENRY, *Bl.* 25, 389). — Zerfällt beim Erhitzen mit ZnO oder PbO in HCl, Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW, *Ж.* 10, 222).

Nach MARKOWNIKOW (*Z.* 1870, 423; *Ж.* 8, 25) entsteht dasselbe Chlorhydrin aus Propylen und unterchloriger Säure. Siedep.: 127,7° (cor.); es wird vom Chromsäuregemisch zu Chloraceton $CH_2Cl.CO.CH_3$ oxydirt. — Nach HENRY (*B.* 7, 1649, 1790) wird bei dieser Reaktion β-Chlorhydrin $CH_3.CHCl.CH_2.OH$ erhalten, welches von Salpetersäure zu α-Chlorpropionsäure oxydirt wird.

Chloräthylin $C_5H_{11}ClO = CH_3.CH.(OC_2H_5).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Zinkmethyl (S. 138).

Bromhydrin $C_3H_7BrO = CH_3.CH(OH).CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Propylenoxyd und HBr (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). — Siedep.: 145—148°. In H_2O weniger löslich als das Chlorhydrin.

Jodhydrin C_3H_7JO. *Bildung.* Aus Propylenoxyd und HJ (MARKOWNIKOW). — Siedep.: 105° bei 60 mm.

Dinitrat $C_3H_6(NO_3)_2$. *Bildung.* Man giefst tropfenweise Propylenoxyd in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure und fällt mit conc. H_2SO_4 (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 261). — Bleibt bei —18° flüssig. Spec. Gew. = 1,335 bei 5°. Unlöslich in Wasser.

Chloronitrat $C_3H_6.Cl(NO_3)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 157—158°. Spec. Gew. = 1,28 bei 12°.

Diacetat $C_3H_6.(C_2H_3O_2)_2$ (WÜRTZ). Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,109 bei 0°. Löslich in 10 Vol. Wasser.

2. **Normaler Propylenglykol** (Trimethylenglykol) $CH_2(OH).CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Das Diacetat des normalen Propylenglykol entsteht beim Kochen von normalem Propylenbromid mit Natriumacetat. Es wird mit Barythydrat verseift (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 491). — Sehr dicke, süss schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 216° (cor.); spec. Gew. = 1,053 bei 19°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Chlorhydrin $C_3H_7Cl.O$. *Bildung.* Aus dem Glykol und Salzsäure bei 100°, neben normalem $C_3H_6.Cl_2$. — Siedep.: 160—162° (cor.); spec. Gew. = 1,132 bei 17°. Löslich in 2 Thln. Wasser (R.).

Diacetat $C_3H_6.(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 209—210° (cor.); spec. Gew. = 1,070 bei 19°. Löslich in 8—10 Vol. Wasser (R.).

Diisovalerat $C_3H_6.(C_5H_9O_2)_2$. Siedep.: 269—270° (cor.); spec. Gew. = 0,980 bei 12°.

3. Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

1. Aus **normalem Butylenbromid.** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (SAYTZEW, GRABOWSKY, *Ж.* 7, 323; *A.* 179, 332). — Siedep.: 191—192° bei 747,1 mm. Spec. Gew. = 1,0189 bei 0°, = 1,0059 bei 17,5° (gegen H_2O von 0°). Leicht löslich in Wasser. Wird von verd. Salpetersäure zu Glykolsäure und Oxalsäure oxydirt.

Chloräthylin (= Aethylchloräther S. 138) $C_6H_{13}ClO = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Zinkäthyl. Giebt mit Natriumalkoholat:

Diäthylin $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2(OC_2H_5)$ (S. 138.).

2. Aus **Aldehyd** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Reduktion einer verdünnten wässrigen Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam, unter stetem Zusatz von verdünnter Salzsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 310). $2C_2H_4O + H_2 = C_4H_{10}O_2$. Aus β-Oxybuttersäure-Aldehyd und Natriumamalgam (WÜRTZ, *J.* 1873, 474). — Siedep.: 203,5—204°. In Wasser sehr leicht löslich, nicht in Aether. Bei der Oxydation entstehen Oxalsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd.

3. Aus **Isobutylenbromid** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.(OH)$. *Bildung.* Isobutylenbromid wird mit K_2CO_3 und H_2O gekocht (NEVOLE, *Bl.* 27, 63). — Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 1,0129 bei 0°; = 1,003 bei 20°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° wird Isobuttersäurealdehyd gebildet (NEVOLE, *B.* 9, 448).

β-Chlorhydrin $(CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Isobutylen und HClO (BUTLEROW, *A.* 144, 25). — Siedep.: 137°. In viel Wasser löslich. Wird von Natriumamalgam zu Isobutylalkohol reducirt. Salpetersäure oxydirt zu Chlorisobuttersäure (HENRY, *B.* 9, 1034).

Aus rohem Butylenbromid (das Butylen aus Fuselöldampf erhalten) stellte WÜRTZ einen **Butylenglykol** dar, der bei 183—184° siedete. Spec. Gew. = 1,048 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser und Aether mischbar. Mit Salpetersäure lieferte er eine Oxybuttersäure $C_4H_8O_3$ (?). — Das **Diacetat** $C_4H_8(O_2H_3O_2)_2$ siedete bei 200°.

4. Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$.

1. Aus symmetrischen **Methyläthyläthylenbromid.** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$ (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 308; *Ж.* 7, 298). — Siedep.: 187,5°. Spec. Gew. = 0,9945 bei 0°; = 0,9800 bei 19° (gegen Wasser von 0°). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu α-Oxybuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure.

Derselbe (?) Glykol wurde aus dem Bromid des käuflichen Amylens, neben dem Amylenglykol Nr. 3 erhalten (FLAWITZKY, *B.* 9, 1600). — Siedep.: 185—190°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (FLAWITZKY, *B.* 11, 679).

2. Aus **Isopropyläthylenbromid.** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2(OH)$ (FLAWITZKY, *A.* 179, 351). Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,9987 bei 0°; = 0,9843 bei 21,5. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_3$; mit Chromsäuregemisch erhält man Isobuttersäure (*B.* 10, 230). — P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erzeugen Valeraldehyd und Methylisopropylketon (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240).

3. Aus gewöhnlichem (**Fuselöl-**)**Amylenbromid.** $(CH_3)_2.C(OH).CH(OH).CH_3$ (WÜRTZ). Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,987 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Salpetersäure oxydirt zu Oxyisobuttersäure. Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen auf 220° in H_2O und Methylisopropylketon (ELTEKOW, *Ж.* 10, 217). — P_2O_5 erzeugt Methylisopropylketon; Chromsäuregemisch oxydirt zu Aceton und Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240).

Chlorhydrin $C_5H_{11}ClO$. *Bildung.* Aus (rohem) Amylen und HClO (CARIUS, *A.* 126, 199). Amylenglykol wird von conc. HCl bei 100° völlig zersetzt (BAUER, *A.* 115, 90). — Siedep.: 155°. In Wasser leicht löslich. Zerfällt mit wässrigem Kali in HCl und Amylenoxyd.

Jodhydrin $C_5H_{11}JO$. *Bildung.* Aus Amylen, Jod, Quecksilberoxyd und Wasser (LIPPMANN, *A. Spl.* 5, 124). — Nicht flüchtig. Bei der Einwirkung von Jod, HgO und absolutem Alkohol auf Amylen entstehen Aethyljodhydrine (?).

Diacetat $C_5H_{10}.(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 205—210°.

Diamylenglykol $(C_5H_{10})_2O.(HO)_2$. *Bildung.* Aus Amylenoxyd und Amylenglykol bei 100—150°, neben Triamylenglykol $C_{15}H_{32}O_4$ (?) (BAUER, *J.* 1861, 661). — Dicke, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Siedep.: über 200°.

Bromamylenglykol $C_5H_9Br.(OH)_2$. Gebromtes Amylenbromid $C_5H_9Br.Br_2$ giebt mit Silberacetat $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$ und dieses mit festem Kali gebromten Amylenglykol (BAUER, *J.* 1861, 664).

4. **Valerylendihydrat.** *Bildung.* Valerylendihydrobromid $C_5H_8.2HBr$ (S. 328) giebt mit Silberacetat Valerylenacetat und Valerylendiacetat $C_5H_8.(C_2H_4O_2)_2$. Letzteres siedet bei 205° und wird von Kali verseift (REBOUL, *Z.* 1867, 174).

6. Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$.

1. Aus **Normal-Hexylenbromid.** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ (?) (Würtz, *A. ch.* [4] 3, 180). — *Darstellung.* Man kocht am Rückflusskühler ein Gemenge von 20 Thln. $C_6H_{12}.Br_2$ (aus Mannit), 11,5 Thln. K_2CO_3 und 140 Thln. H_2O, unter Zusatz einiger Cubikcentimeter verdünnter Kalilösung. Man sättigt mit CO_2, fügt genügend K_2CO_3 hinzu und schüttelt mit Aether aus (Hecht, Munier, *B.* 11, 1154). — Siedep.: 207°; spec. Gew. = 0,9669 bei 0°. Mit Wasser mischbar. Giebt mit HJ secundäres Hexyljodid. — Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt (Hecht, Munier).

Diacetat $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 1,014 bei 0°.

2. **Diallyldihydrat** $(C_3H_5)_2.(H_2O)_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Diallyldihydrojodid $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$ (S. 331) reagirt auf Silberacetat unter Bildung von freiem Diallyl, Diallylacetat und Diallyldiacetat. Letzteres wird mit der theoretischen Menge festen Kalis verseift (Würtz, *A. ch.* [4] 3, 162). — Siedep.: 212—215°; spec. Gew. = 0,9638 bei 0° (W.). Sorokin beobachtete (*Ж.* 10, 399) den Siedepunkt 219—220° (i. D.) bei 745,2 mm; spec. Gew. = 0,9759 bei 0°; = 0,9605 bei 24° (gegen Wasser von 0°). Löslich in Wasser. Verbindet sich mit conc. HCl oder HJ zu $(C_3H_5)_2.(HCl)_2$ oder $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch treten CO_2 und Essigsäure auf (Sorokin).

Monoacetat $(C_3H_5)_2(H_2O).(C_2H_4O_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diacetat, aus $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$ und $AgC_2H_3O_2$ (Würtz). — Siedep.: 210°.

Diacetat $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 225—230°; spec. Gew. = 1,009 bei 0°.

3. **Pinakon** $(CH_3)_2.C(OH).C(OH)(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton (Fittig, *A.* 110, 25; 114, 54; Städeler, *A.* 111, 277) oder von Natriumamalgam auf wässriges Aceton (Friedel, *A.* 124, 329). Aus Tetramethyläthylenbromid und Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Pinakonacetates mit Baryt (Pawlow, *Ж.* 10, 290 = *A.* 196, 126). — *Darstellung.* Eine wässrige Lösung von K_2CO_3 von solcher Stärke, dass sie Aceton nicht merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird, wird mit (600 bis 700 Thln.) Aceton übergossen und Natrium (200—250 Thle.) in erbsengroßen Stücken eingetragen. Man fraktionirt die obere Schicht und erhält Isopropylalkohol und (60—75 Thle.) Pinakon (Friedel, Silva, *J.* 1873, 340). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35—38°; Siedep.: 171—172° bei 739 mm. Leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig in kaltem CS_2 (Linnemann, *A. Spl.* 3, 374). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; beim Erkalten scheidet sich das Hydrat ab. Zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Pinakolin $C_6H_{12}O$ und Wasser. Ebenso bei der Einwirkung von Chlor. — Wird vom Chromsäuregemisch zu Aceton oxydirt. — Jodwasserstoffgas über Pinakon geleitet, erzeugt Isopropyljodid und wenig Hexan C_6H_{14} (Linnemann, *J.* 1871, 422). Beim Erhitzen von Pinakon mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° entstehen Pinakolin und ein Jodür $C_6H_{11}J$. Steigert man die Temperatur auf 270°, so wird Hexan gebildet (Bouchardat, *Z.* 1871, 699). — $POCl_3$ liefert das krystallisirte Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$ (Schmelzp.: 160°), während PCl_5 die Chloride $C_6H_{11}Cl$ und $C_6H_{10}Cl_2$ erzeugt (Friedel, Silva, *B.* 6, 35). — Pinakon durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Aceton und Isopropylalkohol. $C_6H_{14}O_2 = C_3H_6O + C_3H_8O$ (Thörner, Zincke, *B.* 13, 645). — Es gelingt nicht zusammengesetzte Aether des Pinakons darzustellen. Chloracetyl erzeugt einen chlorhaltigen Körper. Mit Essigsäureanhydrid scheinen bei 200° Kohlenwasserstoffe zu entstehen (Th., Z.).

Pinakonhydrat $C_6H_{14}O_2.6H_2O$. Pinakon vereinigt sich leicht mit Wasser. — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 46,5° (Linnemann). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Pinakon. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

7. Heptylenglykol $C_7H_{16}O_2$.

Ein **Chlorhydrin** $C_7H_{15}ClO$ entsteht aus Octylen und einer 2—3procentigen Lösung von unterchloriger Säure (Clermont, *Z.* 1870, 411). — Siedep.: 206—208°; spec. Gew. = 1,014 bei 0°; = 1,001 bei 14°.

8. Octylenglykole $C_8H_{18}O_2$.

1. Aus **Octylenbromid** (mit Octylen aus Fuselöl) (Würtz, *A.* 128, 231). — Das Diacetat $C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ siedet bei 240—245°.

2. Aus **Octylenbromid** (mit Octylen aus Methylhexylcarbinol?) (Clermont, *A. Spl.* 3, 254). — Siedep.: 235—240°; spec. Gew. = 0,932 bei 0°; = 0,920 bei 29°.

Chlorhydrin $C_8H_{17}ClO$. *Bildung.* Aus C_8H_{16} und HClO in $^3/_4$procentiger, wässriger Lösung. (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,003 bei 0°; = 0,987 bei 31°.

Diacetat $C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 245—250° (CLERMONT).

Acetochlorhydrin $C_8H_{16}.Cl(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Octylen und essigsaurem Chlor (CLERMONT, *A.* 152, 322). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 1,026 bei 0°; = 1,011 bei 18°. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 180° Octylenoxyd $C_8H_{16}O$.

3. **Methyläthylpinakon** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Methyläthylketon und Natriumamalgam, neben Methyläthylcarbinol (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 124; *Ж.* 8, 338). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: gegen 28°; Siedep.: 200—205°. In Wasser löslich. Zerfällt beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure in H_2O und das Pinakolin $C_8H_{16}O$.

9. Glykole $C_{10}H_{22}O_2$.

1. **Diamylenglykol.** *Bildung.* Das Diacetat entsteht aus Diamylenbromid und Silberacetat. Beim Verseifen mit Kali wird direkt Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ gebildet (BAUER, *J.* 1862, 450).

2. **Methylpropylpinakon** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}$. *Bildung.* Aus Methylnormalpropylketon mit Natrium und Wasser (FRIEDEL, *J.* 1869, 513). — Siedep.: 220 bis 225°.

10. Glykole $C_{12}H_{26}O_2$.

1. **Aethylpropylpinakon** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_3H_7}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_3H_7}$. *Bildung.* Aus Aethylnormalpropylketon, Natrium und Wasser (OECHSNER, *Bl.* 25, 10). — Flüssig; Siedep.: 254—255°.

2. **Pinakon des Pinakolinalkohols** $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_3.C.C(OH).CH_3}{(CH_3)_3.C.C(OH).CH_3}$. *Bildung.* Aus Pinakolin, Na und H_2O (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Krystalle; Schmelzp.: 69°.

11. Glykole $C_{14}H_{30}O_2$.

1. **Butyronpinakon** $(C_3H_7)_2.C(OH).C(OH).(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Aus Butyron, Na und H_2O (KURTZ, *A.* 161, 215). — Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 260° In Wasser sehr wenig löslich.

2. **Diisobutylpinakon** $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3}{(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3}$. *Bildung.* Aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, *A.* 190, 311). — Zähes Oel. Siedep.: 240—260°. Unlöslich in Wasser.

12. Glykol $C_{16}H_{34}O_2$.

Cetenglykol. Aus Cetenbromid und $AgC_2H_3O_2$ entsteht nicht flüchtiges Diacetat $C_{16}H_{32}(C_2H_3O_2)_2$ (CHYDENIUS, *A.* 143, 270).

Das **Chlorhydrin** $C_{16}H_{33}ClO$ erhält man aus Ceten und HClO (CARIUS, *A.* 126, 201). — Unzersetzt bei 300° siedende Flüssigkeit. Giebt mit Kali Cetenoxyd (?).

II. Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$.

Gleichwie die Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ sich von den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ um die Elemente des Wassers unterscheiden, so leiten sich auch die Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$ von den Glykolen $C_nH_{2n+2}O_2$ durch Elimination von H_2O ab. Eine direkte Wasserentziehung gelingt hier aber so wenig, wie im ersten Falle. Aus Glykol $C_2H_6O_2$ und $ZnCl_2$ entsteht nicht Aethylenoxyd, sondern der isomere Aldehyd $CH_3.CHO$. Man erhält die Alkylenoxyde beim Zerlegen der Haloïdäther der Glykole mit wässrigen Alkalien. $C_nH_{2n}(OH).Cl = C_nH_{2n}.O + HCl$. Nicht nur die einfach-salzsauren Glykoläther werden in dieser Weise gespalten, sondern auch die gemischten Haloïdäther, wie z. B. das Chloracetin $C_2H_4(OC_2H_3O).Cl$.

Die Alkylenoxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen (und Polyglykolen) und mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern der Glykole. Durch Wasser und Natriumamalgam gehen sie in Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ über.

1. Aethylenoxyd $C_2H_4.O = \begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!\!>\!O$.

Bildung. Aus Glykol-Chlorhydrin $C_2H_4(OH).Cl$ und Kalilauge (WÜRTZ, *A.* **110**, 125). Beim Destilliren des Chlorhydrins über PbO oder ZnO entsteht nur Aldehyd (KASCHIRSKY, *B.* 10, 1104). — Ein Gemenge von Aethylenbromid und Dinatriumglykol wirkt nach der Gleichung: $2C_2H_4.Br_2 + C_2H_4(ONa)_2 = C_2H_4(OH)_2 + 2NaBr + 2C_2H_3Br$ (WÜRTZ). — Chlorhydrin und Mononatriumglykol bilden bei 130° Aethylenoxyd, Glykol und wenig Diäthylenglykol (SCHEITZ, *Z.* 1868, 379). $C_2H_4.(OH).Cl + C_2H_4(OH)(ONa) = C_2H_4.O + C_2H_4(OH)_2 + NaCl$. — Aus $C_2H_4.J_2$ und Silberoxyd bei 150°; aus $C_2H_4.Br_2$ und Silberoxyd bei 250°; aus $C_2H_4.Br_2$ oder $C_2H_4.ClBr$ und Na_2O bei 180° (GREENE, *J.* 1877, 522). — *Darstellung.* Rohes Glykolmonoacetat (Siedep.: 170—185°) wird bei 100° mit HCl-Gas gesättigt und das bei 110—150° übergegangene Chloracetin mit reinem Kali in einem gekühlten Kolben zerlegt (DEMOLE, *A.* 173, 125). — Flüssig; Siedep.: 13,5° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 0,8966 bei 0°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr entstehen Glykol und Polyäthylenglykole. Verbindet sich direkt mit Säuren (Salzsäure, Essigsäure) zu Estern des Glykols; aus Essigsäure und überschüssigem Aethylenoxyd werden daneben die Essigsäureester der Polyäthylenglykole gebildet. Aus einer Lösung von Chlormagnesium fällt Aethylenoxyd Magnesia. $2C_2H_4.O + MgCl_2 + 2H_2O = 2C_2H_5ClO + Mg(HO)_2$. Ebenso werden Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd aus ihren Lösungen gefällt. — Mit Wasser und Natriumamalgam geht Aethylenoxyd in Weingeist über. Platinmohr oxydirt zu Glykolsäure. — Mit PCl_5 entsteht Aethylenchlorid (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 317 und 355). — Mit NH_3 vereinigt sich Aethylenoxyd zu sauerstoffhaltigen Basen. — Beim Erwärmen von $C_2H_4.O$ mit einer Lösung von Natriumdisulfit auf 100° entsteht isäthionsaures Natrium (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 342). — Beim Erhitzen von Aldehyd mit $C_2H_4.O$ im Rohr wird der Aldehyd verharzt (WÜRTZ, *A.* **120**, **329**). — Gleiche Moleküle Aethylenoxyd und Brom bei 0° stehen gelassen, bilden Bromhydrin $C_2H_4(OH)Br$, Aethylenbromid u. a. Körper (DEMOLE, *B.* 9, 47). Lässt man aber zwei Mol. $C_2H_4.O$ mit 1 Mol. Brom im Kältegemisch stehen, so resultiren grofse rubinrothe oder kleine orangegelbe Prismen $(C_2H_4.O)_2.Br_2$, die bei 65° schmelzen und bei 95° nicht ganz unzersetzt sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Durch H_2S oder besser beim Stehen mit Quecksilber wird ihnen das Brom entzogen (WÜRTZ).

Dioxyäthylen $C_4H_8O_2 = \begin{matrix} CH_2.O.CH_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_2.O.CH_2 \end{matrix}$ (isomer mit Aethylenäthylidenoxyd, S. 386). *Bildung.* Aus dem Bromid des Aethylenoxyds $C_4H_8O_2.Br_2$ und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur. Man destillirt und rektificirt über festem Aetzkali (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 323). — Flüssig; erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei + 9°. Siedep.: 102°; spec. Gew. = 1,0482 bei 0°. Dampfdichte = 2,99 (ber. = 3,05). Indifferent. Verbindet sich nicht mit NH_3. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 120° entstehen Spuren einer essigsauren Verbindung.

Denselben Körper scheint LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 288) aus Glykol und Aethylenbromid bei 160° erhalten zu haben, nur giebt er den Siedepunkt 95° an.

Ein **polymeres Aethylenoxyd** $(C_2H_4.O)_x$ entsteht bei mehrmonatlichem Stehen von Aethylenoxyd mit einem sehr kleinen Antheil geschmolzenen Chlorzinks oder auch Aetzkalis (WÜRTZ, *B.* 10, 90; *Bl.* 29, 530). Dasselbe bildet eine warzige Krystallmasse, die bei 56° schmilzt, sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst. FEHLING'sche Lösung wird davon nicht reducirt.

Gebromtes Aethylenoxyd C_2H_3BrO. *Bildung.* Aus gebromtem Glykolbromhydrin $CHBr_2.CH_2.OH$ und Aetzkali (in methylalkoholischer Lösung) (DEMOLE, *B.* **9**, 51). — Flüssig; Siedep.: 89—92°. Löst sich in Wasser. Reducirt die FEHLING'sche Lösung. Scheint von Alkalien nicht angegriffen zu werden.

Aus Aethylenoxyd und Brom erhielt WÜRTZ (*A. ch.* [3] 69, 326) ein nicht unzersetzt siedendes gebromtes Aethylenoxyd, das von starker Kalilauge sofort, unter Bildung von Essigsäure, zerlegt wurde.

2. Propylenoxyde $C_3H_6.O$.

1. **Gewöhnliches** $CH_3.\overset{\frown O \frown}{CH.CH_2}$. *Bildung.* Aus Propylenchlorhydrin und wässrigem Aetzkali (OSER, *A. Spl.* 1, 255). — Siedep.: 35°; spec. Gew. = 0,859 bei 0°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Beim Erhitzen mit $MgCl_2$-Lösung wird Magnesia gefällt. — Geht mit H_2O und Natriumamalgam in Isopropylalkohol über (LINNEMANN, *A.* **140**, 178).

2. **Normales** $CH_2.CH_2.CH_2$ (mit O-Brücke). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des normalen Propylglykols und festem Kali. Mit wässriger Kalilauge entstehen polymere Propylenoxyde (Siedep.: über 320°) (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 495). — Siedep.: 50°. Mit Wasser mischbar.

3. Amylenoxyd $C_5H_{10}.O$.

$(CH_3)_2.C.CH.CH_3$ (mit O-Brücke). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des Amylenglykols und wässrigem Kali (BAUER, *A.* 115, 91). — Bei längerem Kochen von (rohem) Amylenbromid mit 30 Thln. Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 360). — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,8244 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich selbst bei 160—170° nicht mit Wasser. Verbindet sich schwer mit Essigsäure. — Beim Erhitzen mit Amylenglykol entsteht Diamylenglykol; doch wird die Hauptmenge des Amylenglykols in H_2O und Amylenoxyd gespalten (BAUER, *J.* 1861, 661).

4. Hexylenoxyde $C_6H_{12}.O$.

1. **Normales** $CH_3.(CH_2)_3.CH.CH_2$ (mit O-Brücke) (?). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des Normal-Hexylenglykols und KHO (WÜRTZ, *J.* 1864, 516). — Siedep.: 115°.

2. Aus **Diallyl** (Hexylenpseudoxyd) $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CH.CH_3$ (mit O-Brücke) (?). *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren Diallylmonohydrat u. a. (S. 354), aus Diallyldihydrojodid und Ag_2O (WÜRTZ, *J.* 1864, 515). — In dem gleichen Volumen Ligroïn gelöstes Diallyl wird mit conc. H_2SO_4 geschüttelt und das Produkt mit H_2O destillirt (JEKYLL, *Z.* 1871, 36). — Flüssig; Siedep.: 93°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0°. Schwer löslich in Wasser. Wird von H_2O und Natriumamalgam nicht angegriffen. Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2 und Essigsäure. Mit rauch. HJ entsteht bei 100° secundäres Hexyljodid. Mit conc. HCl erhitzt, geht das Hexylenpseudoxyd in zweifach-chlorwasserstoffsaures Diallyl über. Ebenso mit wasserfreier Essigsäure zum Theil in Diallyldiacetat.

3. Aus **Diisopropyl.** *Bildung.* Zweifach gebromtes (oder gechlortes) Diisopropyl wird mit Silberacetat behandelt und der gebildete Ester verseift (SILVA, *Bl.* 19, 147). — Siedep.: 185°.

5. Octylenoxyd $C_8H_{16}.O$.

Bildung. Aus Octylenchlorhydrin und Aetzkali bei 180° (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 0,831 bei 15°.

6. Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}.O$.

Bildung. Aus Diamylenglykoldiacetat und festem Aetzkali (BAUER, *J.* 1862, 450). — Siedep.: 170—180°. Mit Wasser nicht mischbar. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

7. Cetenoxyd $C_{16}H_{32}.O$.

Bildung. Aus Cetenchlorhydrin und wässrigem Kali (CARIUS, *A.* 126, 202). — Mikroskopische Nadeln; schmilzt unter 30°; siedet unter 300° unzersetzt.

III. Thioglykole $C_nH_{2n}(OH)(SH)$ und $C_nH_{2n}(SH)_2$.

Der Sauerstoff in den Glykolen kann theilweise oder ganz durch Schwefel ersetzt werden. Man erhält die Thioglykole aus den Bromiden $C_nH_{2n}Br_2$ und KHS oder aus den Chlorhydrinen $C_nH_{2n+1}ClO$ und KHS. Diese Körper haben vieles mit den Mercaptanen der einatomigen Alkohole gemein. Sie verbinden sich, wie Letztere, leicht mit den Oxyden der schweren Metalle und nehmen bei der Oxydation mit Salpetersäure auf jede SH-Gruppe 3 Atome Sauerstoff auf.

1. Thiomethylenglykol $CH_2(SH)_2$.

Existirt nicht im freien Zustande. Den Diäthyläther $CH_2.(SC_2H_5)_2$ gewinnt man beim Behandeln von Natriummercaptid mit Methylenjodid (CLAESSON. *J. pr.* [2] 15, 176). — Uebelriechende Flüssigkeit; Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,987 bei 20°. Wird von Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt.

2. Thioäthylenglykole.

1. **Aethylenmonosulfhydrat** $CH_2(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Aethylenchlorhydrin wird 1/4 Stunde lang mit alkoholischem KHS gekocht. Man filtrirt vom KCl ab, übersättigt das Filtrat mit verd. HCl und verdunstet bei 30—40°. — Flüssig; in Wasser wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Ein Atom Wasserstoff kann leicht durch schwere Metalle vertreten werden. Die Salze sind in Alkohol ziemlich löslich. Von Salpetersäure wird das Sulfhydrat zu Isäthionsäure oxydirt.

$Hg(C_2H_5O.S)_2$. Krystallisirt aus starkem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Krystallnadeln.

2. **Oxyäthylsulfid** $C_4H_{10}O_2S = S\langle^{CH_2.CH_2(OH)}_{CH_2.CH_2(OH)}$. *Bildung.* Wird das Produkt der Einwirkung von KHS auf Aethylenchlorhydrin, nach dem Ansäuern mit HCl, zur Entfernung des Alkohols gekocht, so zersetzt sich das Monosulfhydrat unter Abgabe von H_2S und hinterlässt festes Oxyäthylsulfid. $2C_2H_4(OH)(SH) = C_4H_{10}O_2S + H_2S$ (CARIUS). — Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Schmilzt unter 60°. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu $C_4H_{10}SO_5$ (?), eine zweibasische Säure, deren Ba- und Pb-Salz undeutlich krystallisiren.

3. **Dithioäthylenglykol** (Aethylendisulfhydrat, Aethylenmercaptan) $C_2H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid (oder -Bromid; WERNER. *J.* 1862, 424) und alkoholischem KHS (LÖWIG, WEIDMANN). — Flüssig; Siedep.: 146°; spec. Gew. = 1,123 bei 23,5°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Wird von HNO_3 zu Disulfoäthylsäure $C_2H_6S_2O_6$ oxydirt.

$Pb(C_2H_4.S_2)$. Hellgelb. — $Cu(C_2H_4.S_2)$. Chromgrün.

Methyläther $(CH_3S)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2 + CH_3SNa$ (EWERLÖF, *B.* 4, 716). — Siedep.: 183°.

Aethyläther $(C_2H_5S)_2.C_2H_4$ (EWERLÖF). Siedep.: 210—213°. — Giebt mit HNO_3 das Oxyd $(C_2H_5SO)_2.C_2H_4$; Krystallschuppen; Schmelzp.: 170°. Wird von Reduktionsmitteln leicht zu Diäthyläthylensulfid reducirt. — $(C_2H_5.SO)_2.C_2H_4.HNO_3$. Syrup. Verliert bei langem Stehen über Kalk alle Salpetersäure. — Eine kalte Chamäleonlösung oxydirt zu Aethylendiäthylsulfon $(C_2H_5.SO_2)_2.C_2H_4$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 136,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heifsem. Reduktionsmittel und PCl_5 sind ohne Wirkung auf das Sulfon (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 469).

Ein Bromid $(C_2H_5)_2S.C_2H_4.Br_2$ entsteht in sehr kleiner Menge, neben anderen Salzen, bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylsulfid (DEHN, *A. Spl.* 4, 102). Das entsprechende Nitrat bildet mit $AgNO_3$ ein in Blättchen krystallisirendes, in H_2O schwer lösliches Doppelsalz. — $(C_2H_5)_2S.C_2H_4.Cl_2.PtCl_4$. Gelber, unlöslicher Niederschlag.

Isoamyläther $(C_5H_{11}S)_2.C_2H_4$ (EWERLÖF). Siedep.: 245—255°. — Giebt mit Salpetersäure Aethylendiisoamylsulfon $(C_5H_{11}SO)_2.C_2H_4$. — Tafeln; in H_2O schwer löslich. Schmelzp.: 145—150°.

IV. Alkylensulfide $C_nH_{2n}S$.

1. Methylensulfid $(CH_2.S)_3$. Siehe S. 227.

2. Aethylensulfid $C_2H_4.S$.

Versetzt man Aethylenbromid mit alkoholischem Schwefelkalium, so fällt nach kurzer Zeit ein voluminöser, amorpher, bromhaltiger Niederschlag aus. Derselbe ist in Alkohol, Aether, CS_2 fast unlöslich und geht beim Erhitzen für sich oder mit CS_2 auf 160° in

Diäthylendisulfid $(C_2H_4.S)_2$ über (CRAFTS, *A.* 124, 110; 128, 220). Letzteres entsteht auch durch Erhitzen von Aethylensulfocarbonat $C_2H_4.CS_3$ oder von Aethylenquecksilber-Mercaptid $C_2H_4.S_2Hg$ mit Aethylenbromid auf 150° (HUSEMANN, *A.* 126, 280). Man destillirt im Wasserstoffstrome und krystallisirt das Destillat aus Weingeist um. — Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Blättchen; aus Aether in dicken, monoklinen Prismen. Schmelzp.: 111—112°; Siedep.: 199—200°; Dampfdichte = 4,28 (ber. = 4,16) (H.). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Löslich in Alkohol, Aether und besonders CS_2. Verbindet sich direkt mit Brom und einigen Salzen, aber nicht mit NH_3. Von HNO_3 wird es zu Diäthylensulfoxyd $C_4H_8S_2O_2$ oxydirt.

Salze: HUSEMANN. — $C_4H_8S_2.HgCl_2$. Fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von $HgCl_2$ und Diäthylendisulfid als krystallinischer Niederschlag aus. In Wasser unlöslich. —

$C_4H_8S_2.HgJ_2$. Mikroskopische Tafeln des rhombischen Systems. — $C_4H_8S_2.PtCl_4$. Hellorangefarbenes, amorphes Pulver. — $3C_4H_8S_2.4AgNO_3$. Kleine, monokline Krystalle. — $C_4H_8S_2.2AuCl_3$. Zinnoberrother, amorpher Niederschlag.

Bromid $C_4H_8S_2.Br_4$. *Darstellung.* Die Lösung des Diäthylendisulfids in CS_2 wird mit trocknem Brom gefällt. — Citronengelber, amorpher Körper. Sehr unbeständig. Zersetzt sich an feuchter Luft und sogar mit absolutem Alkohol beim Kochen. Schmilzt bei 96° unter Zersetzung (HUSEMANN).

Jodid $C_4H_8S_2.J_4$. Eisenschwarze, monokline Nadeln; Schmelzp.: 132—133°. Unlöslich in H_2O. Leicht löslich in kochendem Alkohol (HUSEMANN).

Oxyd $C_4H_8S_2.O_2$. *Bildung.* Bei der Zersetzung des Chlorids oder Bromids mit H_2O; aus Diäthylendisulfid und rauchender Salpetersäure (CRAFTS, *A.* 125, 123; HUSEMANN, *A.* 126, 290). — Rhomboëder. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Weingeist. — Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung fällt das zweifach gechlorte Oxyd $C_4H_6Cl_2S_2O_2$ aus. Es ist ein Krystallpulver, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Weingeist, etwas besser in Wasser.

Dioxyd $C_4H_8S_2O_4$. *Bildung.* Diäthylendisulfid wird ½ Stunde lang mit rauch. HNO_3 auf 150° erhitzt (CRAFTS, *A.* 125, 124). — Krystallisirt aus sehr concentrirter Salpetersäure in kleinen Krystallen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in gewöhnlicher Salpetersäure. Löslich in Kalilauge.

Diäthylensulfobromid $C_4H_8Br_2S = C_2H_4S.C_2H_4B_2$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Aethylsulfid und Aethylenbromid werden mit dem halben bis gleichen Vol. Wasser auf 124—130° erhitzt. Es bildet sich Bromäthyl, das man abdestillirt. Wird die rückständige wässrige Flüssigkeit filtrirt, so bleibt Diäthylendisulfid $C_4H_8.S_2$ auf dem Filter. Das Filtrat hält Bromide, welche durch Ag_2O und HCl in Chloride übergeführt werden. Die heiße Lösung derselben versetzt man mit $PtCl_4$; es fällt zunächst $(C_2H_4.S)(C_2H_4.Cl_2)(PtCl_4)$ nieder und hierauf Aethylendiäthylsulfinplatinchlorid $C_2H_4(C_2H_5)_2SCl_2.PtCl_4$. Diese beiden Salze werden nur in geringer Menge erhalten. Das Hauptprodukt, Triäthylsulfinchlorid, wird durch $PtCl_4$ erst beim Erkalten ausgeschieden (DEHN, *A. Spl.* 4, 83). Es finden demnach hauptsächlich folgende Reaktionen statt: I. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_4.Br_2 = C_2H_4.S + 2C_2H_5Br$ und II. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br = S(C_2H_5)_3Br$. — Daneben entstehen Additionsprodukte: $C_2H_4S.C_2H_4.Br_2$ und $C_2H_4S.(C_2H_5.Br)_2 = C_2H_4Cl_2.(C_2H_5)_2S$ (S. 394).

3. Propylensulfid C_3H_6S.

Bildung. Aus $C_3H_6.Br_2$ und alkoholischem Na_2S (HUSEMANN, *A.* 126, 296). — Amorphes Pulver; geht nicht beim Erwärmen in eine polymere Form über.

4. Amylensulfid $C_5H_{10}.S$.

Bildung. Amylenchlorosulfid $(C_5H_{10}ClS)_2$ (S. 327) wird mit Alkohol und Zink gekocht (GUTHRIE, *A.* 121, 115). — Flüssig; Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,907 bei 13°. — $(C_5H_{10}S)_2.O$, $(C_5H_{10}S.Cy)_2$, $(C_5H_{10}S.CyS)_2$ u. s. w. S. 328. — Lässt man 1 Vol. Zinkäthyl und 2 Vol. CS_2 sehr allmählich, erst bei 0°, dann bei 15—20°, 50—60° und zuletzt bei 100° auf einander einwirken, so entsteht eine feste braune Masse $C_5H_{10}S_2Zn = Zn(C_2H_5)_2 + CS_2$ (GRABOWSKY, *A.* 138, 165). Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien. Mit Säuren entwickelt sie H_2S und ein Oel $C_5H_{10}S$. Dasselbe entsteht auch bei der trocknen Destillation der Zinkverbindung. Es siedet bei 130—150°. Dampfdichte = 3,2 (ber. = 3,5). Mit einer alkoholischen Sublimatlösung giebt es Blättchen $C_5H_{10}S.HgCl_2.HgS$. Alkoholisches Silbernitrat erzeugt mikroskopische Nadeln von $C_5H_{10}O.Ag_2O.AgNO_3$.

V. Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

Die Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ zerfallen in ein- und zweiatomige. Die ersteren enthalten nur eine HO-Gruppe; das andere Sauerstoffatom ist mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden.

1. Alkohole $C_3H_6O_2$.

1. **Acetylcarbinol, Brenztraubenalkohol** $CH_3.CO.CH_2.OH$. *Bildung.* Man erhält den Essigester durch Behandeln von Chloraceton mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (HENRY, *B.* 5, 966). $CH_3.CO.CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_3H_5O.C_2H_3O_2 + KCl$. Es ist noch nicht gelungen, daraus den freien Alkohol zu erhalten.

Acetat $C_5H_8O_3 = C_3H_5O.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Man gießt allmählich 5 Thle. Chloraceton in die heiße Lösung von 8 Thln. $K.C_2H_3O_2$ in 20 Thln. Alkohol, kocht einige Zeit, destillirt den meisten Alkohol ab, giebt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether aus. Das Produkt wird zunächst im Vacuum destillirt und dann fraktionirt (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 638). — Siedep.: 172—172,5° (Z., B.); spec. Gew. = 1,053 bei 11° (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Pottaschelösung. — Beim Erwärmen mit Kupfervitriol und Natronlauge entsteht Milchsäure und wahrscheinlich auch etwas Brenztraubensäure (ZINCKE, BREUER). — Durch Behandeln von Bromaceton $CH_2Br.CO.CH_3$ mit K_2CO_3 erhielten EMMERLING und WAGNER (*A.* 204, 40) einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, in Wasser sehr löslichen, süß schmeckenden Körper, den sie für Acetylcarbinol halten. Derselbe reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte, wird durch Alkalien (auch K_2CO_3) leicht in Säuren umgewandelt und giebt bei der Oxydation CO_2 und Essigsäure.

2. **Allylenglykol** $C_3H_4(OH)_2$. Nur der Aether dieses Glykols, das Allylenoxyd $C_3H_4O = CH_3.\overset{\frown O \frown}{C : CH}$ ist bekannt. Es bildet sich bei der Oxydation von Allylen durch eine wässrige Lösung von Chromsäureanhydrid (BERTHELOT, *Bl.* 14, 116). — Siedep.: 62—63°. Löslich in Wasser, daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Sehr beständig.

3. **Glycid** $O\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ CH.CH_2.OH\end{matrix}\right.$. Siehe Glycerin.

2. Butinglykol $C_4H_8O_2$.

Bildung. Bei der Destillation von Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ mit 5 Thln. concentrirter Ameisensäure entweicht Butin C_4H_6, und es geht das Formiat des Butinglykols über (HENNINGER, *B.* 5, 1059; 6, 70). — Butinglykol siedet bei 199—200°. Löst sich in Wasser, verbindet sich direkt mit Brom.

Monoformiat $C_4H_6(OH).(CHO_2)$. Siedep.: 190°.

Diacetat $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 202—203°.

3. Alkohole $C_6H_{12}O_2$.

1. **Diacetonalkohol** $= CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diacetonamin mit salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 179, 342); beim Behandeln von rohem Aceton mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25—1,30) und Destilliren des ungelösten Acetons (HEINTZ, *A.* 169, 114). — *Darstellung.* Saures oxalsaures Diacetonamin wird in 3 Thln. heißem Wasser gelöst, die Lösung auf 5° abgekühlt und unter beständiger Kühlung allmählich $1\frac{1}{2}$—2 Thle. Kaliumnitrit eingetragen. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage in Eiswasser stehen, erhitzt dann sehr allmählich zum Sieden und destillirt das gleichzeitig gebildete Mesityloxyd mit wenig Wasser ab. Der Retorteninhalt wird filtrirt und dann (eventuell nach dem Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit fester Pottasche) mit Aether ausgeschüttelt. Die vom Mesityloxyd getrennte wässrige Schicht des Destillates wird auch mit Aether ausgeschüttelt; alle ätherischen Auszüge entwässert man mit $CaCl_2$ und destillirt.

Siedep.: 163,5—164,5°; spec. Gew. = 0,9306 bei 25°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässrigen Lösung durch KHO oder Natron abgeschieden. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Zerfällt beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure in Wasser und Mesityloxyd.



2. **Hexinglykol** $CH(OH)CH.(OH)$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und



Natrium in ätherischer Lösung und Behandeln des Produktes mit Wasser (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 186). $2C_3H_5ClO + 4Na = C_6H_{10}O_2Na_2 + 2NaCl$ und $C_6H_{10}O_2Na_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2 + 2NaHO$. — Siedep.: 218—225°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Ist $C_6H_{10}O_2$ (?) (CLAUS, *B.* 10, 556).

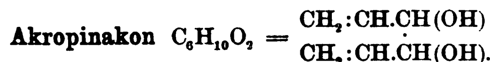
4. Conylenglykol $C_8H_{16}O_2 = C_8H_{14}(OH)_2$.

Bildung. Man erhält das Diacetat $C_8H_{14}(C_2H_3O_2)_2$ aus Conylenbromid und Silberacetat (WERTHEIM, *A.* 130, 298). — Dasselbe siedet bei 225°; spec. Gew. = 0,98866 bei 18,2°. Beim Destilliren des Diacetates mit festem Kali geht erst ein dünnflüssiges Oel über, Diconylenalkohol $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$ (?), und dann dickflüssiger Conylenalkohol $C_8H_{14}(OH)_2$.

5. Alkohol $C_{10}H_{20}O$.

Terpin $C_{10}H_{16}.2H_2O$ siehe Terpentinöl.

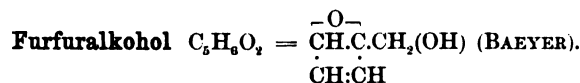
VI. Alkohol $C_nH_{2n-2}O_2$.



Akropinakon $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_2:CH.CH(OH) \\ CH_2:CH.CH(OH). \end{matrix}$

Bildung. Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Akroleïn (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 268). — Bleibt im Aether gelöst. Siedep.: 160 bis 180°; spec. Gew. = 0,99 bei 17°. Riecht campherig; färbt sich an der Luft allmählich braun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

VII. Alkohol $C_nH_{2n-4}O_2$.

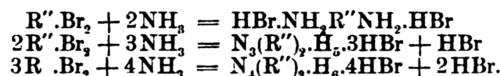


Furfuralkohol $C_5H_6O_2 = \begin{matrix} -O- \\ CH.C.CH_2(OH) \\ CH:CH \end{matrix}$ (BAEYER).

Bildung. Bei der Reduktion von Furfurol $C_5H_4O_2$ mit alkoholischem Kali (ULRICH, *J.* 1860, 269) oder mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 275), in durch Essigsäure schwach sauer erhaltener Lösung (BAEYER, *B.* 10, 357). Der gebildete Alkohol wird mit Aether ausgezogen. — Syrup; trocknet im Exsiccator zum Firniss ein. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Salzsäure grün. Beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Bernsteinsäure, neben CO_2, Ameisensäure und Essigsäure.

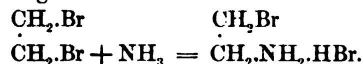
VIII. Diaminbasen.

Mehrwerthige Alkoholradikale vermögen zwei und mehr Moleküle Ammoniak zusammen zu halten. Indem diese Radikale zwei und mehr Atome Wasserstoff in den Ammoniakmolekülen vertreten, entstehen Basen von meist mehrsäuriger Natur. Die Basen mit zweiwerthigen Alkylen gewinnt man beim Behandeln von Alkylenbromiden mit überschüssigem Ammoniak.



$$R''.Br_2 + 2NH_3 = HBr.NH_2R''NH_2.HBr$$
$$2R''.Br_2 + 3NH_3 = N_3(R'')_2.H_5.3HBr + HBr$$
$$3R\ .Br_2 + 4NH_3 = N_4(R'')_3.H_6.4HBr + 2HBr.$$

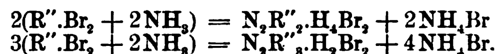
Ist dagegen die Menge des Ammoniaks eine ungenügende, so entstehen intermediäre (bromhaltige) einsäurige Basen.



$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ CH_2.Br \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2.NH_2.HBr. \end{matrix}$$

Durch überschüssiges Ammoniak gehen die gebromten Basen in Diamine über, doch wird bei dieser Reaktion auch gleichzeitig den gebromten Basen HBr entzogen: es entstehen ungesättigte, einsäurige Basen. $CH_2Br.CH_2.NH_2 = CH_2:CH.NH_2 + HBr$. Behandelt man die gebromten Basen mit feuchtem Silberoxyd, so wird ihnen zum Theil HBr entzogen, zum Theil entstehen sauerstoffhaltige Basen. $2CH_2Br.CH_2NH_2 + Ag_2O + H_2O = 2CH_2(OH).CH_2.NH_2 + 2AgBr$.

Bei Anwendung äquivalenter Mengen von Bromid und NH_3 entstehen nicht blos primäre Diamine $N_2R''H_4$. Ganz wie bei der Einwirkung von NH_3 auf Alkyljodüre $C_nH_{2n+1}J$ werden auch mit den Alkylenbromiden secundäre und tertiäre Basen, neben Bromammonium, gebildet.



$$2(R''.Br_2 + 2NH_3) = N_2R''_2.H_4Br_2 + 2NH_4Br$$
$$3(R''.Br_2 + 2NH_3) = N_2R''_3.H_2Br_2 + 4NH_4Br.$$

In den primären und secundären Diaminbasen kann der Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden. Die resultirenden Derivate sind alle flüchtig.

Ammoniumbasen von der Form $N_2R''_4.Br_2$ entstehen neben den andern Basen, sind aber bis jetzt nicht untersucht. Durch Behandeln der flüchtigen Diamine mit Jodüren $C_nH_{2n+1}J$, werden substituirte Diammoniumbasen gewonnen; z. B. $N_2(C_2H_4)(C_2H_5)_6.J_2$. Ein solches Jodür wird nur durch Ag_2O zerlegt und liefert eine nicht flüchtige Base.

Diagnose von Diaminen durch Behandeln mit Jodäthyl: HOFMANN, *J.* 1861, 505.

1. Methylenbase. **Dimethylendimethylamin** $C_4H_{10}N_2 = (CH_2)_2(CH_3)_2N_2$.

Bildung. Beim Durchleiten von Trimethylamin im Wasserstoffstrome durch eine glühende Röhre (ROMENY, *B.* 11, 835). — Krystallinisch, nicht unzersetzt flüchtig. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Ameisensäurealdehyd und Methylamin gespalten. — Dampfdichte = 83 (gef., H = 2). — $C_4H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$.

2. Aethylenbasen. **Aethylendiamin** $C_2H_4(NH_2)_2.H_2O$.

Bildung. Beim Erhitzen von Aethylenchlorid (oder Bromid) mit alkoholischem NH_3 auf 100° (CLOËZ, *J.* 1853, 468); beim Behandeln von Cyan $(CN)_2$ mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). — *Darstellung.* Rohes Aethylenchlorid wird mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak 8—10 Stunden lang auf 100—120° erhitzt. Man filtrirt von Salmiak ab und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol. Die alsdann zuerst anschiefsenden kleinen Nadeln $C_2H_4.(NH_2)_2.2HCl$ werden aus Wasser umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen. Die Mutterlaugen destillirt man mit Natron, wobei zunächst Aethylendiamin und dann höhere Di- und Triamine übergehen (HOFMANN, *B.* 4, 666).

Stark alkalische Flüssigkeit. Siedep.: 117° (*B.* 6, 310). In Wasser leicht löslich. Verliert das Wasser nicht über BaO, wohl aber beim Destilliren über Natrium. Dampfdichte des Hydrates = 1,42, entsprechend 4 Vol. infolge von Dissociation. Dampfdichte der wasserfreien Base = 2,00 (ber. 2,07). — Wird von salpetriger Säure zersetzt; dabei entstehen Aethylenoxyd und Oxalsäure (HOFMANN, *J.* 1859, 386). — $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl$. Lange, silberglänzende Nadeln, in Alkohol unlöslich. — $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, in H_2O schwer löslich (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 327). — Das Sulphat krystallisirt tetragonal. — Rhodanid. $C_2H_4.(NH_2)_2.(CNCHS)_2$. Grofse Prismen, in Wasser äufserst löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 145° (HOFMANN, *B.* 5, 245).

Aethylendiäthyldiaminjodid $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_2.H_4J_2$ entsteht aus $C_2H_4.N_2H_4$ und C_2H_5J (HOFMANN, *J.* 1859, 386); aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 389; 1861, 521). — Die freie Base ist flüssig; sie bildet mit Wasser ein krystallisirtes, beständiges Hydrat $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_2H_2.H_2O$.

Die Jodide $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4H_2J_2$ und $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$ wurden ebenfalls von HOFMANN dargestellt. — **Aethylentetraäthyldiaminbromid** $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.H_2Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und Diäthylamin (*J.* 1861, 520). Nur die Diäthyl- und Tetrathylbase sind flüchtig. — Das Jodid der Ammoniumbase $C_2H_4.N_2(CH_3)_6J_2$ und ebenso $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$ geben mit Ag_2O sehr ätzende, in H_2O leicht lösliche Basen.

Diformyläthylendiamid $C_4H_8N_2O_2 = C_2H_4.N_2H_2(CHO)_2$. *Bildung.* Chloral und Aethylendiamin wirken energisch auf einander ein: $C_2H_4(NH_2)_2 + 2CCl_3.CHO = C_4H_8N_2O_2 + 2CHCl_3$ (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Syrup. Wird durch Säuren und Alkalien leicht gespalten in Ameisensäure und Aethylendiamin.

Diäthylendiamin $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_4)_2.(NH)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem NH_3 (CLOËZ; HOFMANN; NATANSON, *A.* 98, 291). — Siedep.: 170° (HOFMANN, *J.* 1858, 343. Bildet mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat.

Diäthylendiäthyldiamin $(C_2H_4)_2.(N.C_2H_5.H)_2.H_2O$. *Bildung.* Aus Diäthylendiamin und Jodäthyl oder aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 389). — Flüssig. Siedep.: 185°. Aufserdem wurden dargestellt: $(C_2H_4)_2.N_2(CH_3)_4J_2$ und $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_4J_2$.

Triäthylendiamin $(C_2H_4)_3N_2$. Siedep.: 210° (HOFMANN, *J.* 1858, 343). — Isomeres Triäthylidendiamin siehe Hydracetamid (S. 230).

3. Propylendiamin $C_3H_6(NH_2)_2$.

Bildung. Aus Propylenbromid und überschüssigem alkoholischen NH_3 bei 100° (HOFMANN, *B.* 6, 308). — Flüssig, siedet bei 119—120°; spec. Gew. = 0,878 bei 15°. Stark kaustisch. Zieht begierig Wasser an, dabei das Hydrat $C_3H_6(NH_2)_2.H_2O$ bildend, welchem nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann. — $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl$. Lange Nadeln, in Wasser aufserordentlich löslich; auch in Alkohol löslich. — $C_3H_6.(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine vierseitige Tafeln.

4. Butylendiamin $C_4H_8.(NH_2)_2$.

Bildung. Aus Aethylencyanid mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). — Flüssig, siedet nicht unterhalb 140°.

IX. Alkylentriamine.

Diäthylentriamin $(C_2H_4)_2N_3H_5$. *Bildung.* Die bei der Einwirkung von NH_3 auf $C_2H_4.Br_2$ gebildeten Basen vom Siedep.: 200—250° werden in Platindoppelsalze übergeführt. Zuerst krystallisirt das schwerer lösliche Doppelsalz des Diäthylentriamins, in der Mutterlauge bleibt das Doppelsalz des Triäthylentriamins (HOFMANN, *J.* 1861, 514). — Stark alkalische Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 208°. Mit Wasser und Alkohol mischbar. In Aether fast unlöslich. Die Salze sind leicht löslich in H_2O, schwer in Alkohol. Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. — $2[(C_2H_4)_2N_3H_5.3HCl].3PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln; kann nicht unzersetzt umkrystallisirt werden.

Diäthylendiäthyltriamin $(C_2H_4)_2N_3(C_2H_5)_2H_3$. *Bildung.* Findet sich in den höher siedenden Antheilen der Einwirkung von Aethylamin auf $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 518). — $(C_2H_4)_2.N_3(C_2H_5)_2H_3.3HCl$. Blätter, sehr leicht löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol oder Aether. — Das neutrale Jodid wird nur aus saurer Lösung erhalten. Aus einer mit HJ neutralisirten Lösung der Base krystallisirt $(C_2H_4)_2N_3(C_2H_5)_2H_3.2HJ$. — Das Nitrat bildet grofse rektanguläre Tafeln.

Diäthylentriäthyltriamin $(C_2H_4)_2.N_3(C_2H_5)_3H_2$. *Bildung.* Aus Aethylamin und $C_2H_4.Br_2$, neben $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_2H_2$, $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_2$ und $(C_2H_4)_3.N_3(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1861, 517). — Die beiden Triaminbasen sieden bei 220—250°. Das Platindoppelsalz des Diäthylentriäthyltriamins ist in Wasser schwer löslich, jenes des Triäthylentriäthyltriamins sehr leicht löslich. — $2[(C_2H_4)_2.N_3(C_2H_5)_2H_3.3HCl].3PtCl_4$.

Triäthylentriamin $(C_2H_4)_3N_3H_3$. Dem Diäthylentriamin sehr ähnlich. — Siedep.: 216°. — $2[(C_2H_4)_3N_3H_3.3HCl].3PtCl_4$. Lange, goldgelbe Nadeln, in H_2O ziemlich löslich. — $(C_2H_4)_3.N_3H_3.3HBr$. — Aus schwach saurer Lösung krystallisirt $(C_2H_4)_3N_3H_3.2HBr$.

Triäthylentriäthyltriamin $(C_2H_4)_3N_3(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Aethylamin und $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN). — Stark kaustisches Oel. — $2[(C_2H_4)_3.N_3(C_2H_5)_3·3HCl].3PtCl_4$.

Teträthylentriamin $(C_2H_4)_4N_3H$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und alkoholischem NH_3 (HOFMANN, *B.* 3, 762). — Bildet 3 Reihen von Salzen mit 1, 2 oder 3 Mol. (einer einbasischen Säure). — Die Bromide sind amorph, in H_2O, Alkohol oder Aether so gut wie unlöslich; ebenso die freie Base.

X. Alkylentetramine.

1. **Tetramethylentetraäthyltetramin** $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4$.
Bildung. Aus Methylenjodid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (LERMONTOW, *B.* 7, 1252). — Flüssig. Alle Salze sind amorph. — $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4.2HCl.PtCl_4$. In H_2O schwer löslich.

Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ siehe Ameisensäurealdehyd (S. 227).

2. **Triäthylentetramin** $(C_2H_4)_3N_4H_6$.
Bildung. Aus $C_2H_4.Br_2$ und $C_2H_4(NH_2)_2$ oder — weniger rein — aus $C_2H_4.Br_2$ und alkoholischem NH_3 (HOFMANN, *J.* 1861, 519). — Das Gemenge der Basen wird mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Rückstande wird das Tetramin durch successive Fällung mit $PtCl_4$ abgeschieden. — Stark alkalischer Syrup. — $(C_2H_4)_3N_4H_6.4HCl.2PtCl_4$. Blafsgelbes, amorphes Pulver; in Wasser fast unlöslich.

Triäthylenoctäthyltetramin. *Bildung.* Das Bromid $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_8H_2.Br_4$ entsteht, neben $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.2HBr$, aus $C_2H_4.Br_2$ und Diäthylamin bei 100° (HOFMANN, *J.* 1861, 520). — Aus dem Bromid wird durch Ag_2O die nicht flüchtige freie Base erhalten. — $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_8H_2.Cl_4.2PtCl_4$. Krystallinische Blättchen, in Wasser fast unlöslich. — $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_8H_2J_4$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.
Behandelt man die freie Base mit C_2H_5J, so resultirt das Jodid des

Triäthylennonäthyltetrammoniums $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_9H.J_4$.

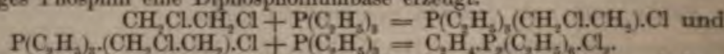
Pentäthylenteträthyltetrammoniumbromid $(C_2H_4)_5N_4(C_2H_5)_4H_2.Br_4$ entsteht, neben anderen Basen, aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 521). — Die freie Base ist eine stark alkalische, nicht flüchtige Flüssigkeit. Die Salze krystallisiren schwer und sind äufserst löslich.

$(C_2H_4)_5N_4(C_2H_5)_4.H_2Cl_4.2PtCl_4$. Gelber, schwerlöslicher Niederschlag. — Die Base giebt mit C_2H_5J: $(C_2H_4)_5.N_4(C_2H_5)_5HJ_4$ und $(C_2H_4)_5.N_4(C_2H_5)_6.J_4$.

Hexäthylentetrāthyltetrammoniumbromid $(C_2H_4)_6N_4(C_2H_5)_4.Br_4$. Bildet sich bisweilen aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin, wird aber rein erhalten aus $(C_2H_4).N_2(C_2H_5)_2H_2$ oder $(C_2H_4)_2N_2(C_2H_5)_2$ und $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 522).

XI. Phosphorbasen.

Aethylenchlorid oder -bromid reagiren auf Trimethyl- und Triäthylphosphin ganz wie auf Ammoniak. Es entsteht zunächst eine gechlorte (oder gebromte) Base, aus welcher überschüssiges Phosphin eine Diphosphoniumbase erzeugt.



$$CH_2Cl.CH_2Cl + P(C_2H_5)_3 = P(C_2H_5)_3(CH_2Cl.CH_2).Cl \text{ und}$$
$$P(C_2H_5)_3.(CH_2Cl.CH_2).Cl + P(C_2H_5)_3 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2.$$

Aus der gechlorten Base kann ebenfalls eine Vinyl- und Aethoxylbase erhalten werden. Beim Behandeln der gechlorten Base mit NH_3, $As(C_2H_5)_3$ u. s. w. entstehen gemischte zweisäurige Basen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 145 und 275).

1. Methylenhexäthyldiphosphoniumchlorid $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$.
Bildung. Aus $CH_2.Cl_2$ und (2 Mol.) $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 487). — Das Chlorid zerfällt mit H_2O augenblicklich: $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2 + H_2O = CH_3P(C_2H_5)_3.Cl + (C_2H_5)_3PO + HCl$.

2. Hexamethyläthylendiphosphoniumhydrat $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.(HO)_2$.
Bildung. Das Bromid $C_2H_4.P_2(CH_3)_6Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und überschüssigem $P(CH_3)_3$. — Monokline, äufserst zerfliefsliche Krystalle. — Das Jodid bildet schwerlösliche Nadeln.

$C_2H_4.P_2(CH_3)_6.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus Salzsäure in goldgelben Blättchen; in Wasser fast unlöslich.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumbromid $C_{14}H_{34}P_2.Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und 2 Mol. $P(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung. — Nadeln, leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. — Das Chlorid bildet in H_2O und Alkohol äufserst lösliche Blätter. — Das Jodid bildet trikline Nadeln. Es löst sich schwer in Alkohol. 100 Thle. H_2O lösen bei Siedehitze 458,3 Thle. und bei 12° 3,08 Thle. Salz. Es ist unlöslich in mäfsig concentrirter Kalilauge. Schmelzp.: 231°.

$C_{14}H_{34}P_2.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus HCl in orangerothen, monoklinen Nadeln. Selbst in siedendem Wasser fast unlöslich. — $C_{14}H_{34}P_2Br_2.AgBr$. Weifse Krystalle; entsteht aus dem Bromid und Ag_2O. Wird durch H_2O zersetzt.

Die freie Base ist ölig, äufserst kaustisch. Sie zersetzt sich beim Erhitzen über 160° in $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3PO$ und C_2H_4. Unterbricht man das Erhitzen, wenn die Temperatur auf 190° gestiegen ist, so hält der Rückstand eine isomere Base (Paradiphosphoniumbase), welche auch beim Erhitzen von $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$ auftritt. Sie giebt mit HCl und $PtCl_4$ einen amorphen, schmutziggelben Niederschlag $C_{14}H_{34}P_2Cl_2.PtCl_4$, der sich leicht in siedendem Wasser löst. Das Jodid dieser Base ist gummiartig und nimmt allmählich krystallinische Struktur an. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gehen die amorphen Salze in die krystallisirten der gewöhnlichen Base über.

Trimethyläthylentriäthyldiphosphoniumbromid $C_{11}H_{28}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(CH_3)_3(C_2H_5)_3.Br_2$. Entsteht aus dem Bromid der gebromten Base $(CH_2Br.CH_2).P(C_2H_5)_3Br$ und $P(CH_3)_3$. — $C_{11}H_{28}P_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe Schuppen.

3. Gemischte Phosphine.

Aethylentriäthylphosphammoniumbromid $C_2H_4.P(C_2H_5)_3NH_3Br_2$. *Bildung.* Entsteht aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 290). — Die freie Base ist ein stark alkalisches Oel, das beim Erhitzen in NH_3 und die Vinylbase $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$ zerfällt.

$C_8H_{22}PN.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe, trikline Säulen. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Methyläthylentriäthylphosphammoniumbromid $C_9H_{24}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.N(CH_3)H_2Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Methylamin (HOFMANN).

$C_9H_{24}PN.Cl_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, in H_2O ziemlich schwer löslich.

Aethylentetrāthylphosphammoniumbromid $C_{10}H_{26}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.N(C_2H_5).H_2.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Aethylamin (HOFMANN).

$C_{10}H_{26}PNCl_2.PtCl_4$. Monokline, orangegelbe Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumbromid $C_{12}H_{30}PNBr_2 = C_2H_4P.(C_2H_5)_3.N(C_2H_5)_2H.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Diäthylamin (HOFMANN).

$C_{12}H_{30}PNCl_2.PtCl_4$. Rektanguläre Tafeln.

XII. Arsenbasen.

Das Verhalten des Triäthylarsins $As(C_2H_5)_3$ gegen Aethylenbromid entspricht ganz dem des Triäthylphosphins (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 311).

1. Aethylenhexäthyldiarsoniumbromid $C_{14}H_{34}As_2Br_2 = C_2H_4As_2(C_2H_5)_6.Br_2$.
Bildung. Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ bei 150°. — Das Jodid krystallisirt sehr schön.

$C_{14}H_{34}As_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, in Wasser schwer löslich.

2. Gemischte Arsenbasen.

Aethylentriäthylarsammoniumbromid $C_8H_{22}AsNBr_2 = C_2H_4.As(C_2H_5)_3.NH_3.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3.Br$ und NH_3.

$C_8H_{22}AsNCl_2.PtCl_4$. In siedendem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Aethylenhexäthylphospharsoniumbromid $C_{14}H_{34}PAsBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.As(C_2H_5)_3.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 306).

$C_{14}H_{34}PAs.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus HCl in orangerothen, triklinen Prismen. — Die freie Base zerfällt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung: $C_2H_4PAs(C_2H_5)_6(HO)_2 = As(C_2H_5)_3 + P(C_2H_5.O)(C_2H_5)_3.OH$.

XIII. Sauerstoffhaltige Basen $C_nH_{2n+3}O$ und $C_nH_{2n+3}O_2$.

Man kann sich diese Basen gebildet denken durch Vertretung einer HO-Gruppe in den Glykolen, oder eines Wasserstoffatoms in den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ durch NH_2 („Amidoalkohole"). Sie entstehen nämlich bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolchlorhydrine: $CH_2.(OH).CH_2Cl + NH_3 = CH_2.OH.CH_2.NH_2.HCl$, oder bei der Einwirkung von Ag_2O auf substituirte Basen: $2CH_2J.N(CH_3)_3.OH + Ag_2O + H_2O = 2CH_2(OH).N(CH_3)_3.OH + 2AgJ$. Ferner bei der direkten Addition von NH_3 an Alkylenoxyde. $\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = CH_2.(OH).CH_2.NH_2$. Im letzteren Falle werden zugleich sekundäre $[CH_2(OH).CH_2]NH$ und tertiäre Basen $[CH_2(OH).CH_2]_3N$ gebildet. Alle diese Körper sind starke, einsäurige Basen. Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkyle vertreten werden. Beim Behandeln mit überschüssigem Jodwasserstoff wird die HO-Gruppe in den Basen gegen Jod ausgetauscht. $CH_2(OH).CH_2.N(CH_3)_3.OH + 2HJ = (CH_2J.CH_2).N(CH_3)_3J + 2H_2O$.

1. Trimethylmethoxyliumhydrat $C_4H_{13}NO_2 = CH_2(OH).N(CH_3)_3.OH$.
Bildung. Durch anhaltendes Kochen von $CH_2J.N(CH_3)_3J$ mit überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1859, 377).

$[CH_3O.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Große Oktaëder.

$CH_3.N(OH).H$ = Methylhydroxylamin. Siehe S. 167.

2. Aethoxylamin $C_2H_7NO = CH_2(OH).CH_2.NH_2$.
Bildung. Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolchlorhydrin entstehen NH_4Cl, $C_2H_5O.NH_2$ und $(C_2H_5O)_2.NH$. — Bleibt Aethylenoxyd mit conc. NH_3 einige Zeit stehen, so bilden sich dieselben 2 Basen und noch die tertiäre $(C_2H_5O)_3N$. Man dampft in diesem Falle das Produkt auf dem Wasserbade ein, neutralisirt mit HCl und behandelt die Chloride mit absolutem Alkohol. Das Salz der tertiären Base bleibt ungelöst zurück. Aus dem alkoholischen Filtrat fällt man mit $PtCl_4$ und wenig Aether zunächst das Doppelsalz der sekundären Base, in rhombischen Prismen, und dann, durch mehr Aether, das Platinsalz der primären Base, in Blättchen (WÜRTZ, *A.* 121, 226).

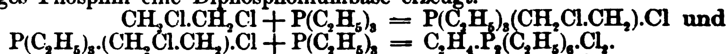
$C_2H_5O.NH_2.HCl$. Krystalle, schmelzen unter 100°. — $(C_2H_5O.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen.

Trimethyläthoxyliumhydrat (Sinkalin, Cholin, Bilineurin) $C_5H_{15}NO_2 = (C_2H_5O).N(CH_3)_3.OH$. *Vorkommen.* Im Fliegenschwamm (Agaricus Muscarius L.) neben Muscarin (HARNACK, *J.* 1876, 803). — *Bildung.* Rhodansinapin (in den weißen Senfsamen enthalten) zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in Sinapinsäure, Rhodanbaryum und Cholin (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 22; CLAUS, KEESÉ, *Z.* 1868, 46). $C_{16}H_{23}NO_5$ (Sinapin) $+ 2H_2O = C_5H_{15}NO_2 + C_{11}H_{12}O_5$. — Cholin entsteht beim Kochen von Galle (STRECKER, *A.* 123, 353; DYBKOWSKY, *Z.* 1867, 384), Ochsenhirn (zersetztes Protagon, LIEBREICH, *A.* 134, 29; *B.* 2, 12) oder Eidotter (Lecithin, DIAKONOW, *J.* 1868, 730) mit Baryt. Salzsaures

Hexäthylentetrāthyltetrammoniumbromid $(C_2H_4)_6N_4(C_2H_5)_4.Br_4$. Bildet sich bisweilen aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin, wird aber rein erhalten aus $(C_2H_4).N_2(C_2H_5)_2H_2$ oder $(C_2H_4)_2N_2(C_2H_5)_2$ und $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 522).

XI. Phosphorbasen.

Aethylenchlorid oder -bromid reagiren auf Trimethyl- und Triäthylphosphin ganz wie auf Ammoniak. Es entsteht zunächst eine gechlorte (oder gebromte) Base, aus welcher überschüssiges Phosphin eine Diphosphoniumbase erzeugt.



$$CH_2Cl.CH_2Cl + P(C_2H_5)_3 = P(C_2H_5)_3(CH_2Cl.CH_2).Cl \text{ und}$$
$$P(C_2H_5)_3.(CH_2Cl.CH_2).Cl + P(C_2H_5)_3 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2.$$

Aus der gechlorten Base kann ebenfalls eine Vinyl- und Aethoxylbase erhalten werden. Beim Behandeln der gechlorten Base mit NH_3, $As(C_2H_5)_3$ u. s. w. entstehen gemischte zweisäurige Basen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 145 und 275).

1. Methylenhexäthyldiphosphoniumchlorid $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$.
Bildung. Aus CH_2Cl_2 und (2 Mol.) $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 487). — Das Chlorid zerfällt mit H_2O augenblicklich: $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2 + H_2O = CH_3P(C_2H_5)_3.Cl + (C_2H_5)_3PO + HCl$.

2. Hexamethyläthylendiphosphoniumhydrat $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.(HO)_2$.
Bildung. Das Bromid $C_2H_4.P_2(CH_3)_6Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und überschüssigem $P(CH_3)_3$. — Monokline, äufserst zerfliefsliche Krystalle. — Das Jodid bildet schwerlösliche Nadeln.

$C_2H_4.P_2(CH_3)_6.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus Salzsäure in goldgelben Blättchen; in Wasser fast unlöslich.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumbromid $C_{14}H_{34}P_2.Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und 2 Mol. $P(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung. — Nadeln, leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. — Das Chlorid bildet in H_2O und Alkohol äufserst lösliche Blätter. — Das Jodid bildet trikline Nadeln. Es löst sich schwer in Alkohol. 100 Thle. H_2O lösen bei Siedehitze 458,3 Thle. und bei 12° 3,08 Thle. Salz. Es ist unlöslich in mäfsig concentrirter Kalilauge. Schmelzp.: 231°.

$C_{14}H_{34}P_2.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus HCl in orangerothen, monoklinen Nadeln. Selbst in siedendem Wasser fast unlöslich. — $C_{14}H_{34}P_2Br_2.AgBr$. Weifse Krystalle; entsteht aus dem Bromid und Ag_2O. Wird durch H_2O zersetzt.

Die freie Base ist ölig, äufserst kaustisch. Sie zersetzt sich beim Erhitzen über 160° in $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3PO$ und C_2H_4. Unterbricht man das Erhitzen, wenn die Temperatur auf 190° gestiegen ist, so hält der Rückstand eine isomere Base (Paradiphosphoniumbase), welche auch beim Erhitzen von $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$ auftritt. Sie giebt mit HCl und $PtCl_4$ einen amorphen, schmutziggelben Niederschlag $C_{14}H_{34}P_2Cl_2.PtCl_4$, der sich leicht in siedendem Wasser löst. Das Jodid dieser Base ist gummiartig und nimmt allmählich krystallinische Struktur an. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gehen die amorphen Salze in die krystallisirten der gewöhnlichen Base über.

Trimethyläthylentriäthyldiphosphoniumbromid $C_{11}H_{28}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(CH_3)_3.(C_2H_5)_3.Br_2$. Entsteht aus dem Bromid der gebromten Base $(CH_2Br.CH_2).P(C_2H_5)_3Br$ und $P(CH_3)_3$. — $C_{11}H_{28}P_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe Schuppen.

3. Gemischte Phosphine.

Aethylentriäthylphosphammoniumbromid $C_2H_4.P(C_2H_5)_3NH_3Br_2$. *Bildung.* Entsteht aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 290). — Die freie Base ist ein stark alkalisches Oel, das beim Erhitzen in NH_3 und die Vinylbase $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$ zerfällt.

$C_8H_{22}PN.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe, trikline Säulen. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Methyläthylentriäthylphosphammoniumbromid $C_9H_{24}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.N(CH_3)H_2Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Methylamin (HOFMANN).

$C_9H_{24}PN.Cl_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, in H_2O ziemlich schwer löslich.

Aethylentetrāthylphosphammoniumbromid $C_{10}H_{26}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.N(C_2H_5).H_2.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Aethylamin (HOFMANN).

$C_{10}H_{26}PNCl_2.PtCl_4$. Monokline, orangegelbe Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumbromid $C_{12}H_{30}PNBr_2 = C_2H_4P.(C_2H_5)_3.N(C_2H_5)_2H.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Diäthylamin (HOFMANN).

$C_{12}H_{30}PNCl_2.PtCl_4$. Rektanguläre Tafeln.

XII. Arsenbasen.

Das Verhalten des Triäthylarsins $As(C_2H_5)_3$ gegen Aethylenbromid entspricht ganz dem des Triäthylphosphins (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 311).

1. **Aethylenhexäthyldiarsoniumbromid** $C_{14}H_{34}As_2Br_2 = C_2H_4As_2(C_2H_5)_6.Br_2$.
Bildung. Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ bei 150°. — Das Jodid krystallisirt sehr schön.

$C_{14}H_{34}As_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, in Wasser schwer löslich.

2. **Gemischte Arsenbasen.**

Aethylentriäthylarsammoniumbromid $C_8H_{22}AsNBr_2 = C_2H_4.As(C_2H_5)_3.NH_3.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3.Br$ und NH_3.

$C_8H_{22}AsNCl_2.PtCl_4$. In siedendem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Aethylenhexäthylphospharsoniumbromid $C_{14}H_{34}PAsBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.As(C_2H_5)_3.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 306).

$C_{14}H_{34}PAs.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus HCl in orangerothen, triklinen Prismen. — Die freie Base zerfällt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung: $C_2H_4PAs(C_2H_5)_6(HO)_2 = As(C_2H_5)_3 + P(C_2H_5.O)(C_2H_5)_3.OH$.

XIII. Sauerstoffhaltige Basen $C_nH_{2n+3}O$ und $C_nH_{2n+3}O_2$.

Man kann sich diese Basen gebildet denken durch Vertretung einer HO-Gruppe in den Glykolen, oder eines Wasserstoffatoms in den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ durch NH_2 („Amidoalkohole"). Sie entstehen nämlich bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolchlorhydrine: $CH_2.(OH).CH_2Cl + NH_3 = CH_2.OH.CH_2.NH_2.HCl$, oder bei der Einwirkung von Ag_2O auf substituirte Basen: $2CH_2J.N(CH_3)_3.OH + Ag_2O + H_2O = 2CH_2(OH).N(CH_3)_3.OH + 2AgJ$. Ferner bei der direkten Addition von NH_3 an Alkylenoxyde. $\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = CH_2.(OH).CH_2.NH_2$. Im letzteren Falle werden zugleich sekundäre $[CH_2(OH).CH_2]NH$ und tertiäre Basen $[CH_2(OH).CH_2]_3N$ gebildet. Alle diese Körper sind starke, einsäurige Basen. Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkyle vertreten werden. Beim Behandeln mit überschüssigem Jodwasserstoff wird die HO-Gruppe in den Basen gegen Jod ausgetauscht. $CH_2(OH).CH_2.N(CH_3)_3.OH + 2HJ = (CH_2J.CH_2).N(CH_3)_3J + 2H_2O$.

1. **Trimethylmethoxyliumhydrat** $C_4H_{13}NO_2 = CH_2(OH).N(CH_3)_3.OH$.
Bildung. Durch anhaltendes Kochen von $CH_2J.N(CH_3)_3J$ mit überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1859, 377).

$[CH_3O.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Große Oktaëder.

$CH_3.N(OH).H$ = Methylhydroxylamin. Siehe S. 167.

2. **Aethoxylamin** $C_2H_7NO = CH_2(OH).CH_2.NH_2$.
Bildung. Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolchlorhydrin entstehen NH_4Cl, $C_2H_5O.NH_2$ und $(C_2H_5O)_2.NH$. — Bleibt Aethylenoxyd mit conc. NH_3 einige Zeit stehen, so bilden sich dieselben 2 Basen und noch die tertiäre $(C_2H_5O)_3N$. Man dampft in diesem Falle das Produkt auf dem Wasserbade ein, neutralisirt mit HCl und behandelt die Chloride mit absolutem Alkohol. Das Salz der tertiären Base bleibt ungelöst zurück. Aus dem alkoholischen Filtrat fällt man mit $PtCl_4$ und wenig Aether zunächst das Doppelsalz der sekundären Base, in rhombischen Prismen, und dann, durch mehr Aether, das Platinsalz der primären Base, in Blättchen (WÜRTZ, *A.* 121, 226).

$C_2H_5O.NH_2.HCl$. Krystalle, schmelzen unter 100°. — $(C_2H_5O.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen.

Trimethyläthoxyliumhydrat (Sinkalin, Cholin, Bilineurin) $C_5H_{15}NO_2 = (C_2H_5O).N(CH_3)_3.OH$. *Vorkommen.* Im Fliegenschwamm (Agaricus Muscarius L.) neben Muscarin (HARNACK, *J.* 1876, 803). — *Bildung.* Rhodansinapin (in den weißen Senfsamen enthalten) zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in Sinapinsäure, Rhodanbaryum und Cholin (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 22; CLAUS, KEESÉ, *Z.* 1868, 46). $C_{16}H_{23}NO_5$ (Sinapin) $+ 2H_2O = C_5H_{15}NO_2 + C_{11}H_{12}O_5$. — Cholin entsteht beim Kochen von Galle (STRECKER, *A.* 123, 353; DYBKOWSKY, *Z.* 1867, 384), Ochsenhirn (zersetztes Protagon, LIEBREICH, *A.* 134, 29; *B.* 2, 12) oder Eidotter (Lecithin, DIAKONOW, *J.* 1868, 730) mit Baryt. Salzsaures

Cholin bildet sich aus Trimethylamin und Glykolchlorhydrin bei 100° (**Würtz**, *A. Spl.* 6, 116). — Aethylenoxyd verbindet sich mit concentrirtem wässrigen Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur zu Cholin (Würtz, *A. Spl.* 6, 201). — *Darstellung.* **Aus Eidotter.** Man schüttelt Eidotter mit Aether aus und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol bei 40—45°. Der ätherische und alkoholische Auszug werden abdestillirt und beide Rückstände eine Stunde lang mit Baryt gekocht. Man fällt den gelösten Baryt mit CO_2, dampft ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug mit $PtCl_4$ (Diakonow, *J.* 1867, 776). — Stark alkalisch reagirender Syrup. Seine Salze sind meist zerfliefslich. Eine concentrirte Cholinlösung zerfällt beim Kochen in Glykol und Trimethylamin (Würtz). Beim Erhitzen von salzsaurem Cholin mit conc. HJ und Phosphor auf 120—150° entsteht die jodirte Base $(C_2H_4J)N(CH_3)_3.J$ (Baeyer). Durch Oxydation geht Cholin in Betaïn (Oxyneurin) über (Liebreich). Beim Behandeln mit conc. HNO_3 entsteht Muscarin (isomer mit Betaïn), mit verd. HNO_3 erhält man ein Nitroprodukt, dessen Platinsalz $(C_4H_{10}N_2O_3.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ ist (Schmiedeberg, Harnack, *J.* 1876, 804).

$(C_5H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_5H_{14}NO.Cl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich.

Acetylcholinchlorid $(C_2H_4.C_2H_3O_2).N(CH_3)_3.Cl$. *Bildung.* Aus salzsaurem Cholin und Chloracetyl (Baeyer, *A.* 142, 325).

$(C_2H_4.C_2H_3O_2).N(CH_3)_3.Cl.AuCl_3$. Körner oder warzenförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwerer löslich wie das Cholindoppelsalz.

Triäthyläthoxyliumchlorid $(C_2H_5O).N(C_2H_5)_3.Cl$. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin und Triäthylamin bei 100° (Würtz, *A. Spl.* 6, 88). — Prismen, leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{20}NO.Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter.

Isopropylenneurin $C_6H_{17}NO_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 20 g Propylenchlorid mit 37 g Trimethylaminlösung (von 33%) (Morley, *B.* 13, 1805). — Stark alkalischer Syrup. — $C_6H_{16}NO.Cl$. Aeufserst zerfliefsliche Krystalle. — $(C_6H_{16}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Federartige Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

Diäthoxylamin $C_4H_{11}NO_2 = OH.C_2H_4.O.C_2H_4.NH_2$. Das Platindoppelsalz $[(C_2H_5O)_2.NH.HCl]_2.PtCl_4$ bildet rhombische Tafeln (Würtz).

Methyldiäthoxylamin $C_5H_{13}NO_2 = OH.C_2H_4.O.C_2H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Glykolchlorhydrin $C_2H_4Cl(OH)$ mit überschüssiger Methylaminlösung auf 100° (Morley, *B.* 13, 222).

$C_5H_{13}NO_2.HCl$. Syrup. — $(C_5H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen.

Dimethyldiäthoxylamin $C_6H_{15}NO_2 = OH.C_2H_4.O.C_2H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Glykolchlorhydrin und Dimethylaminlösung bei 100° (Morley).

$C_6H_{15}NO_2.HCl$. Dicker Syrup. — $(C_6H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe Krystalle.

Triäthoxylamin $(C_2H_5O)_3N$ ist ein dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup. Erhitzt man Triäthoxylamin mit Glykolchlorhydrin, so entsteht Teträthoxylamin $(C_2H_5O)_4N(OH)$ ein Syrup, dessen Platinsalz $[(C_2H_5O)_4NCl]_2.PtCl_4$ in dunkelgoldgelben Blättchen krystallisirt.

Triäthoxylamin vereinigt sich direkt mit Aethylenoxyd, besonders rasch beim Erwärmen. Es bilden sich Basen von immer schwächerem, positivem Charakter. Ihre salzsauren Salze sind zäh, in Alkohol löslich, ihre Platindoppelsalze trocknen zu rothen, gummiartigen Massen ein. Würtz erhielt Salze von der Formel $(5C_2H_4O.NH_3.HCl)_2.PtCl_4$ und $(7C_2H_4O.NH_3HCl)_2.PtCl_4$, offenbar Basen von Polyäthylenalkoholen.

Aethylhydroxylamin $C_2H_5.N(OH)H$. Siehe S. 168.

3. Oxyisoamylamin $(C_5H_{10}.OH).NH_2$.

Bildung. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren Isoamylenglykol entstehen zwei Basen $C_5H_9.NH_2$ und $C_5H_{11}O.NH_2$. Durch alkoholisches Platinchlorid wird zunächst die Valerylbase $C_5H_9.NH_2$ abgeschieden, später krystallisirt das Doppelsalz des Oxyisoamylamins in orangerothen Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Die freie Base ist flüssig, stark alkalisch, löslich in Wasser. Siedep.: 160° (Würtz, *A. Spl.* 7, 89).

4. Diacetonalkamin $C_6H_{15}NO$. Siehe S. 244.

XIV. Sauerstoffhaltige Phosphorbasen $C_nH_{2n+3}PO$.

Bis jetzt sind nur Alkylderivate dieser Basen bekannt. Sie entstehen aus den substituirten Phosphinen $(C_nH_{2n}Br).PR_3.Br$ und Silberoxyd. $(C_nH_{2n}Br)PR_3.Br + Ag_2O + H_2O = (C_nH_{2n}.OH).PR_3.OH + 2AgBr$.

1. **Methoxyltriäthylphosphoniumhydrat** $(CH_3.O)P(C_2H_5)_3.OH$.
Das Jodid $CH_2O.P(C_2H_5)_3J$ entsteht direkt bei der Einwirkung von Methylenjodür auf eine ätherische Lösung von $P(C_2H_5)_3$, neben anderen Jodüren. Es ist in Wasser und Alkohol äußerst löslich. Die freie Base ist stark kaustisch. Das Platindoppelsalz krystallisirt oktaëdrisch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. — Aus dem Jodid der jodirten Base $CH_2J.P(C_2H_5)_3.J$ entsteht durch Silberoxyd nur $CH_2J.P(C_2H_5)_3.OH$ (HOFMANN, *J.* 1860, 342).

2. **Trimethyläthoxylphosphoniumhydrat** $(C_2H_5O)P(CH_3)_3.OH$.
Bildung. Aus dem Bromid der gebromten Base $(C_2H_4Br)P(CH_3)_3.Br$ und Ag_2O (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 286).
$(C_5H_{14}PO.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder, in Wasser äußerst leicht löslich.

Triäthyläthoxylphosphoniumhydrat $(C_2H_5O).P(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Aus $(C_2H_4Br).P(C_2H_5)_3Br$ und Ag_2O (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 165). — Die freie Base ist ein äußerst zerfließlicher Syrup, der beim Erhitzen zerfällt. $(C_2H_5O).P(C_2H_5)_3.OH = P(C_2H_5)_3O + C_2H_4 + H_2O$. — $C_8H_{20}PO.J$. Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — $(C_8H_{20}PO.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, reguläre Oktaëder, in heißem Wasser leicht löslich. — $C_8H_{20}POCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser. — Das Chlorid giebt beim Behandeln mit PBr_5 das Chlorid des Triäthylbromoäthylphosphoniums $(C_2H_4Br.)P(C_2H_5)_3Cl$.

XV. Einsäurige Polyamine.

1. **Guanidin** $C_nH_{2n+3}N_3$.
Guanidin $CH_5N_3 = NH:C(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Guanin (STRECKER, *A.* 118, 159). $C_5H_5N_5O + H_2O + O_3 = CH_5N_3 + CO_2 + C_3H_2N_2O_3$ (Parabansäure). Aus Biuret und Salzsäuregas bei 160 bis 170° (FINCKH, *A.* 124, 332). $C_2H_5N_3O_2 = CH_5N_3 + CO_2$. — Aus Chlorpikrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *B.* 1, 145). $C(NO_2)Cl_3 + 7NH_3 = CH_5N_3 + 3NH_4Cl + NH_4.NO_2$. — Aus Orthokohlensäureäther und wässrigem Ammoniak bei 150° (HOFMANN, *A.* 139, 111). $C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = CH_5N_3 + 4C_2H_6O$. Aus $COCl_2$ und Ammoniak, neben Harnstoff, Melanurensäure und Cyanursäure (BOUCHARDAT, *Z.* 1870, 58). Beim Erhitzen von Salmiak mit alkoholischem Cyanamid auf 100° (ERLENMEYER, *A.* 146, 259). $NH_4Cl + CN.NH_2 = NH.C(NH_2)_2HCl$. Aus Jodcyan und alkoholischem Ammoniak bei 100° (BANNOW, *B.* 4, 161; vgl. OSSIKOWSKY, *Bl.* 18, 161). Aus Knallquecksilber und NH_3, neben Harnstoff. — Beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—200° entsteht Rhodanguanidin (DELITSCH, *J. pr.* [2] 9, 2; VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 15). $2NH_4.CNS = CH_5N_3.CNHS + H_2S$. — Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Oxydation von Eiweiß durch $KMnO_4$ (F. LOSSEN, *A.* 201, 369). — *Darstellung.* Trocknes Rhodanammonium wird in einer Retorte mit Thermometer 20 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Man zieht die Schmelze mit Wasser aus und reinigt das auskrystallisirende Rhodansalz durch Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol. 100 Thle. desselben in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit 58 Thln. reinem Kaliumcarbonat versetzt, die Lösung stark eingeengt und der Rückstand mit 200 Thln. Weingeist gekocht. Es bleibt kohlensaures Guanidin zurück, das man aus Wasser umkrystallisirt (VOLHARD).

Stark kaustische, krystallinische Masse. Zieht CO_2 aus der Luft an. Zerfließlich. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in NH_3 und Harnstoff. $CH_5N_3 + H_2O = NH_3 + CH_4N_2O$ (BAUMANN, *B.* 6, 1376); beim Kochen mit concentrirten Säuren oder Alkalien treten nur NH_3 und CO_2 auf. — Eine concentrirte heiße Lösung von Guanidincarbonat zerfällt beim Erhitzen mit Phenol in CO_2, NH_3 und Melamin $C_3H_6N_6$ (NENCKI). — Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins entstehen Guanamine. — Guanidin verbindet sich mit Cyanamid zu Diguanid (siehe Cyanamid). Beim Zusammenschmelzen von Guanincarbonat mit Harnstoff wird Guanidcarbamid (Dicyandiamidin) gebildet. — Verhalten von Guanidinsalzen gegen Jod: RECHENBERG, *B.* 11, 870. — Guanidin und Acetaldehyd: SCHIFF, *B.* 11, 834.

Salze: STRECKER, *A.* 118, 160; DELITSCH, *J. pr.* [2] 9, 5. — Darstellung von Guanidinsalzen aus Guanidinrhodanid: JOUSSELIN, *Bl.* 34, 497. — $CH_5N_3.HCl$. Krystallisirt

regulär (D.); leicht löslich in Alkohol und Aetheralkohol. — $CH_5N_3.HCl.2HgCl_2$ (BYK, *J. pr.* [2] 20, 333). — $(CH_5N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Säulen; leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol (S.). — $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$. Tiefgelbe, lange Nadeln; wenig löslich in Wasser (charakteristisches Salz) (HOFMANN, *B.* 1, 146). — $CH_5N_3.HBr.Br_2$; — $CH_5N_3.HJ.J_2$ (KAMENSKY, *B.* 11, 619 u. 1600). — $CH_5N_3.HNO_3$. Große Blätter; schmilzt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser (HOFMANN). — $CH_5N_3.AgNO_3$. Nadeln (HOFMANN). — Das Sulfat krystallisirt regulär (BODEWIG, *J.* 1876, 763); es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Chromat krystallisirt sehr schön (D.). — $(CH_5N_3)_2.H_2CO_3$. Quadratoktaëder oder tetragonale Säulen (BODEWIG); leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; spec. Gew. = 1,238—1,251 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). — Rhodanat $CH_5N_3.CNSH$. Entsteht auch aus Cyanamid und Rhodanammonium bei 100° (VOLHARD). Große Blätter, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 118°. Eine direkte Entziehung von Schwefel aus Rhodanguanidin gelingt nicht. Schmilzt man dieses Salz mit Blei, so entsteht Cyanmelamidin (S. 405). — Das Laktat krystallisirt rhombisch (BODEWIG). — Dioxalat $CH_5N_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (S.).

Glycin-Guanidincarbonat $C_2H_5NO_2.(CH_5N_3)_2.CO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim direkten Zusammenbringen der Bestandtheile (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 480). — Rhombische Tafeln.

Salzsaures Guanidin-Sarkosin $C_3H_7NO_2.CH_5N_3.HCl$. *Bildung.* Man erhitzt Sarkosin mit salzsaurem Guanidin und krystallisirt die Schmelze aus Alkohol um (BAUMANN, *B.* 7, 1151). — Krystalltafeln, in heißem Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten mit HCl und $PtCl_4$ tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein. Ebenso beim Kochen mit HgO.

Chlorguanidin CH_4ClN_3. *Bildung.* Guanidincarbonat wird in wenig überschüssigem Eisessig gelöst und Bleichkalklösung zugegeben, bis eine dunkle Rothfärbung eintritt (KAMENSKY, *B.* 11, 1602). — Blaßgelbes Krystallpulver. Verpufft im Capillarrohr bei etwa 150°. Löslich in Wasser und in heißem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Bromguanidin CH_4BrN_3. *Bildung.* Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Guanidincarbonat und Brom (KAMENSKI, *B.* 11, 1600). — Gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether. Unlöslich in Ligroïn. Verpufft im Capillarrohr bei etwa 110° ohne zu schmelzen. Zersetzt sich allmählich an der Luft. — Bringt man 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Guanidincarbonat zusammen, so fällt ein schweres, braunrothes Oel nieder, das von der Flüssigkeit getrennt, zu großen, dunkelrothen Prismen $CH_5N_3.HBr.Br_2$ erstarrt.

Nitrosoguanidin $CH_4(NO)N_3 = N(NO).C(NH_2)_2$. *Bildung.* Man vertheilt Guanidinnitrat in rother, rauchender Salpetersäure, leitet Stickoxyd ein und fällt nach 24 Stunden mit Wasser (JOUSSELIN, *J.* 1877, 352; *Bl.* 34, 496). — Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert bei 200° Ammoniak. Leicht löslich in Kalilauge; beim Kochen damit entweicht NH_3. — Verhalten zu Jod: RECHENBERG, *B.* 11, 871.

$CH_4N_4O.HNO_3$. Blättchen. — Nitrosoguanidin verbindet sich auch mit HCl, wird aber von Schwefelsäure zersetzt.

Verbindung CH_3N_3O. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrosoguanidin mit Wasser und (durch Wasserstoff reducirtem) Eisenpulver auf 40°. Hierbei tritt zunächst Purpurfärbung ein, die nach einiger Zeit verschwindet, indem gleichzeitig NH_3 auftritt (JOUSSELIN, *Bl.* 34, 497). $CH_4N_4O + H_2 = CH_3N_3O + NH_3$. — Gelbe mikroskopische Krystalle. Sehr unbeständig. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, momentan bei 100°.

Oxyguanidin CH_5N_3O. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydroxylamin mit Cyanamid und absolutem Alkohol auf dem Wasserbade. $CN.NH_2 + NH_2O.HCl = CH_5N_3O.HCl$ (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 132). — $(CH_5N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Rubinrothe Prismen, sehr zersetzbar. Stößt an feuchter Luft NO_2 aus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Methylguanidin (Methyluramin) $C_2H_7N_3 = NH:C(NH_2).NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Kochen einer Kreatinlösung mit HgO oder mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure (DESSAIGNES, *A.* 92, 407; 97, 340). — Aus Kreatinin und $KMnO_4$ (NEUBAUER, *A.* 119, 46). — Aus salzsaurem Methylamin und Cyanamid in alkoholischer Lösung bei 100° (ERLENMEYER, *B.* 3, 896). — Aus Methylcyanamid, NH_4Cl und Alkohol (TAWILDAROW, *B.* 5, 477). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle salzsaures Methylamin und Cyanamid in alkoholischer Lösung auf 60—70°. Aus der filtrirten Lösung wird durch $PtCl_4$ Methylamin entfernt, die Lösung über H_2SO_4 verdunstet und aus dem Rückstande durch starken Alkohol Methylguanidin extrahirt (TATARINOW, *J.* 1879, 333).

Stark alkalische, zerfliefsliche Krystallmasse. Entwickelt beim Erhitzen mit Kali, NH_3 und Methylamin. — $(C_2H_7N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1878, 351). 100 Thle. Wasser von 18—19° lösen 14,3 Thle. Salz (TATARINOW). — $C_2H_7N_3.HCl.AuCl_3$. Rhombische Krystalle (HAUSHOFER). Leicht löslich in Aether, schwerer in Wasser und Alkohol. Sehr zersetzbar (TATARINOW). — Oxalat $(C_2H_7N_3)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Dimethylguanidin $C_3H_9N_3 = NH:C(NH_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dimethylamin und Cyanamid bei 105—110° (TATARINOW, *J.* 1878, 401). — $(C_3H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich.

Triäthylguanidin $C_7H_{17}N_3 = N(C_2H_5):C(N.C_2H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer mit Aethylamin versetzten alkoholischen Lösung von Diäthylthiocarbamid mit HgO (HOFMANN, *B.* 2, 601). $CS.(N.C_2H_5.H)_2 + NC_2H_5.H_2 + HgO = CH_2(C_2H_5)_3N_3 + HgS + H_2O$. Dieselbe Base (oder eine isomere?) entsteht beim Erhitzen von Cyanursäure-äthyläther mit Natriumalkoholat (HOFMANN, *J.* 1861, 516). $(CNOC_2H_5)_3 + 4NaOH = C_7H_{17}N_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O$. Entsteht auch aus Chlorpikrin und Aethylamin (?).

Stark alkalische Flüssigkeit; zieht CO_2 an. — $(C_7H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallplatten; leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Das Triäthylguanidin aus Cyanuräther zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Aethylamin. $CH_2(C_2H_5)_3N_3 + H_2O = CO(N.C_2H_5H)_2 + C_2H_5.NH_2$.

Diguanid $C_2H_7N_5$. Siehe Cyanamid.

Taurocyamin $C_3H_9N_3SO_3 = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Taurin und Cyanamid mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser auf 110—120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 76). $CN.NH_2 + C_2H_7NSO_3 = C_3H_9N_3SO_3$. — Kleine, hexagonale Prismen. Schmelzp.: 224—226°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Methyltaurocyamin $C_4H_{11}N_3SO_3 + H_2O = NH:C(NH_2)N.(CH_3).CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Aus Methyltaurin, Cyanamid und Wasser bei 110—120° (DITTRICH). — Monokline Prismen. Bräunt sich bei 285° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Cyanmelamidin $C_7H_{15}N_{13}O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Rhodanguanidin mit Bleioxyd oder besser mit fein vertheiltem Blei (erhalten durch Glühen von PbO im Wasserstoffstrome) (BYK, *J. pr.* [2] 20, 340). $6(C_2H_5N_3.CNSH) + 5Pb + O = C_7H_{15}N_{13}O + 4PbS + Pb(CNS)_2 + 3CNH + 6NH_3$. — *Darstellung.* Man trägt fein vertheiltes Blei in geschmolzenes Rhodanguanidin ein, zieht die Schmelze mit kochendem Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt vom Rhodanblei ab und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand wäscht man mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser um.

Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr wenig in Alkohol. Zersetzt sich bei etwa 250° ohne zu schmelzen. Giebt beim Behandeln mit Chamäleonlösung HCy und Melamin. $C_7H_{15}N_{13}O = 2C_3H_6N_6 + CNH + H_2O$. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, während beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure Blausäure und Ammelin $C_3H_5N_5O$ auftreten. Mit $AgNO_3$ giebt Cyanmelamidin einen Niederschlag von Ammelinsilber $C_3H_5N_5O.Ag(OH)$, während Ammelinnitrat gelöst bleibt.

Guanidinessigsäure (Glykocyamin) $C_3H_7N_3O_2 = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Eine wässrige, mit etwas NH_3 versetzte, Lösung von Cyanamid und Glycin bleibt einige Tage stehen (STRECKER, *J.* 1861, 530). — Beim Erhitzen von Glycin mit kohlensaurem Guanidin. $2C_2H_5NO_2 + (CH_6N_3)_2CO_3 = 2C_3H_7N_3O_2 + (NH_4)_2CO_3$ (NENCKI, SIEBER *J. pr.* [2] 17, 477). — Krystalle, löslich in 126 Thln. kaltem Wasser (ST.), in 227 Thln. Wasser von 14,5° (N., S.), löslicher in heifsem, unlöslich in Alkohol. — $C_3H_7N_3O_2.HCl$. Rhomboïdale Prismen. Zerfällt bei 160° in H_2O und salzsaures Glykocyamidin $C_3H_5N_3O.HCl$. — $(C_3H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$.

$(C_3H_6N_3O_2)_2Cu$. Hellblauer Niederschlag.

Glykocyamidin $C_3H_5N_3O = NH:C\langle{NH — O \atop NH.CH_2.CO}$. *Bildung.* Siehe Glykocyamin. — Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit $Pb(OH)_2$ erhalten. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Wasser, reagirt alkalisch und bildet mit $ZnCl_2$ eine schwerlösliche, nadelförmige Verbindung (STRECKER).

$C_3H_5N_3O.HCl$. Leicht löslich in H_2O. — $(C_3H_5N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Methylguanidinessigsäure (Kreatin) $C_4H_9N_3O_2.H_2O = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH_2.CO_2H + H_2O$. *Vorkommen.* Im Muskelsafte der Säugethiere, Vögel, A
Pferdefleisch hält 0,070%, Hühnerfleisch 0,35% Kreatin.) (LIEB
GREGORY, *A.* 64, 100; SCHLOSSBERGER, *A.* 66, 80; PRICE, *A.* 76,

β-Guanidinpropionsäure $NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Amidopropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (MULDER, *B.* 8, 1266). — Krystalle. Zerfällt erst bei 205—210° in Guanidin und Propionsäure (?). — $C_4H_9N_3O_2.HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln, die sich oberhalb 140° zersetzen (MULDER, *B.* 9, 1905).

Homokreatin $C_5H_{11}N_3O_2 = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Methylamidopropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (LINDENBERG, *J. p.* [2] 12, 253). — Monokline, rhombische Prismen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln, das Platindoppelsalz in Oktaëdern.

Glykolylmethylguanidin $C_4H_{11}N_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin auf 120° (HUPPERT, *B.* 4, 879). Man kocht das Produkt mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei mit H_2S. — Rhombische Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. — Verbindet sich mit gasförmigem HCl zu $C_4H_{11}N_3O_2.HCl$. Diese Verbindung verliert beim Erhitzen im HCl-Strome auf 100° $\frac{1}{2}H_2O$. — $(C_4H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. — $C_4H_{11}N_3O_2.Ag_2O$?. Schwer löslich.

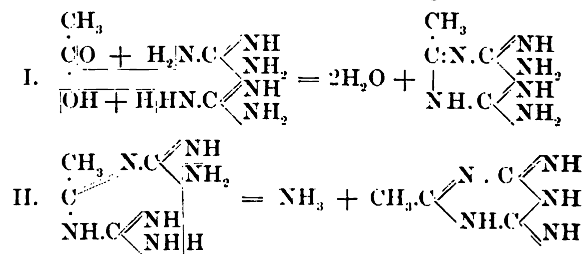
Tauroglykocyamin $C_3H_9N_3SO_3 + H_2O = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Bei 5—6tägigem Erhitzen von Taurin mit Cyanamid und Wasser auf 100° (ENGEL, *B.* 8, 1597). — Krystallisirt aus heifsen Lösungen wasserfrei, bei freiwilligem Verdunsten in Blättchen mit $1H_2O$. Schmelzp.: gegen 260°. 1 Thl. löst sich in 25,6 Thln. Wasser von 21°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge in CO_2, NH_3 und Taurin zerlegt. Verbindet sich mit Silber- und Quecksilberoxyd.

Fulmitri- und **Tetraguanurat.** Siehe S. 288.

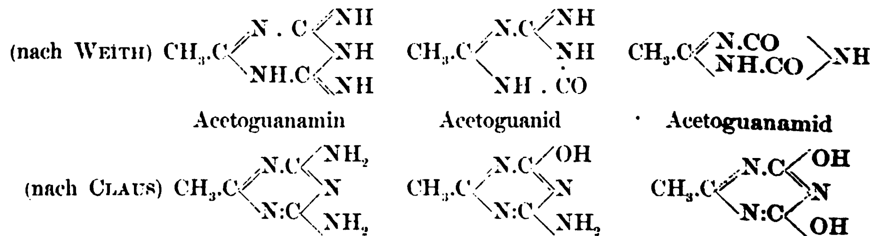
2. Guanamine $C_nH_{2n-1}N_5$.

Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins auf 220—230° tritt eine Zersetzung ein, nach der Gleichung: $3CH_5N_3 + C_nH_{2n}O_2 = CO_2 + 4NH_3 + C_2H_3N_5(C_nH_{2n})$ oder $3CH_5N_3.C_nH_{2n}O_2 = C_2H_3N_5(C_nH_{2n}) + CO_2 + 2NH_3 + 2(C_nH_{2n}O_2.NH_3)$ (NENCKI). Es entstehen Guanamine, krystallisirte einsäurige Basen, wenig löslich in kaltem Wasser, die beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Guanide $C_nH_{2n-2}N_4O$ ($= C_nH_{2n-1}N_5 + H_2O - NH_3$) und beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 auf 150° in Ammoniak und Guanamide $C_nH_{2n-3}N_3O_2$ zerfallen. ($C_nH_{2n-1}N_5 + 2H_2O = 2NH_3 + C_nH_{2n-3}N_3O_2$.) Die Guanamide geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Cyanursäure. — Chlor wirkt auf die Guanamine substituirend ein.

WEITH (*B.* 9, 458) betrachtet die Guanamine als Analoge der Amidine, und ihre Bildung (z. B. jene des Acetoguanamins) nach den Gleichungen verlaufend:



2 Mol. Wasser in Gleichung I wirken im Momente des Freiwerdens auf 1 Mol. Guanidin: $CH_5N_3 + 2H_2O = CO_2 + 3NH_3$. — CLAUS (*B.* 9, 722) giebt diesen Körpern andere Formeln. Es sind:



1. **Formoguanamin** $C_3H_5N_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ameisensaurem Guanidin auf 200° (NENCKI, *B.* 7, 1584). $3(CH_5N_3.CH_2O_2) = C_3H_5N_5 + 4NH_3 + CO_2 + 2CO + 2H_2O$. — *Man versetzt* die Schmelze mit dem gleichen Volumen kalten Wassers, filtrirt die freie

Base ab (in Lösung bleibt ameisensaures Guanidin), löst sie in möglichst wenig heifsem Wasser und fällt mit concentrirter Oxalsäurelösung. Das oxalsaure Salz wird mit NaOH zerlegt. — Rhombische Nadeln. Reagirt schwach alkalisch. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Alkohol. Schmilzt über 350° und sublimirt unter theilweiser Verkohlung.

$C_3H_5N_5.HCl$. Rhombische Blättchen, leichter löslich als das Nitrat. — $(C_3H_5N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Säulen. — $C_3H_5N_5.HNO_3$. Rhombische Nadeln oder Prismen. — Oxalat (charakteristisch) $C_3H_5N_5.C_2H_2O_4$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem.

Acetoguanamin $C_4H_7N_5$. *Bildung.* Trocknes essigsaures Guanidin wird $^1/_4$ Stunde lang auf 230° erhitzt. Man zieht die Schmelze mit wenig heifsem Wasser aus. Beim Erkalten scheidet sich essigsaures Acetoguanamin gallertartig aus. Es wird mit Natronlauge zerlegt (NENCKI, *B.* 7, 776). — Blätter des rhombischen Systems. Schmelzp.: 265° (*B.* 7, 1585). Sublimirt zum Theil unverändert. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Löst sich gut in Alkohol. Reagirt sehr schwach alkalisch.

$C_4H_7N_5.HCl + 2H_2O$. Klinorhombische Tafeln oder Prismen. — $(C_4H_7N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; in Wasser leicht löslich. — $C_4H_7N_5.HNO_3$. Dicke, klinorhombische Prismen. In Wasser leicht löslich. — $(C_4H_7N_5)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen; in Wasser sehr leicht löslich. — $(C_4H_7N_5)_2.AgNO_3$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen rhombischen Tafeln.

Dichloracetoguanamin $C_4H_5Cl_2N_5$. *Bildung.* Chlorgas wird in, mit Wasser angerührtes, Acetoguanamin geleitet (NENCKI, *B.* 9, 237). — Körniger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (oder HBr, HNO_3) entweicht Chlor, und aus der Lösung wird durch Alkalien ein isomeres

Dichloracetoguanamin von basischen Eigenschaften gefällt. — Krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in rhombischen Nadeln. Leicht löslich in Mineralsäuren, krystallisirt aber aus diesen Lösungen unverändert aus.

$(C_4H_5Cl_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_5Cl_2N_2.AgNO_3$.

Acetoguanid $C_4H_6N_4O$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$ stündigem Kochen von 1 Thl. Acetoguanamin mit 2 Thln. KHO und 4 Thln. H_2O entsteht das Kalisalz des Acetoguanids, das man durch Essigsäure zerlegt. — Krystallinischer Niederschlag. In Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und NH_3 fast unlöslich, leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

$C_4H_6N_4O.NaHO + H_2O$. — $C_4H_6N_4O.KHO + ^3/_4 H_2O$. — $C_4H_6N_4O.HCl$. Rhombische Nadeln. — $C_4H_6N_4O.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Acetoguanamid $C_4H_5N_3O_2$. *Bildung.* 1 Thl. Acetoguanamin wird mit 2 Thln. conc. H_2SO_4 auf 150° erwärmt. Man fällt die erkaltete Lösung mit absolutem Alkohol, löst den Niederschlag in Wasser und fällt mit Bleizucker. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit (NENCKI). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rhombischen Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien, wenig löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit 5—6 Thl. HNO_3 (spec. Gew. = 1,3) wird Cyanursäure gebildet.

$C_4H_5N_3O_2.HCl$. Nadeln. — $(C_4H_5N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Drusen aus concentrischen Nadeln.

Dichloracetoguanamidin $C_4H_5Cl_2N_3O_3 = CHCl_2.C(OH)\begin{matrix}.NH.CO\\.NH.CO\end{matrix}\!\!>NH$ (WEITH). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Acetoguanamidlösung (NENCKI). Krystalle. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heifsem. Löst sich unzersetzt in kalter, verdünnter Natronlauge. Zerfällt beim Kochen mit Natron, und auch schon mit Wasser, unter Abscheidung von Cyanursäure. Zersetzt sich bei 140° vollständig.

Tribromacetoguanamidin $C_4H_4Br_3N_3O_3$. *Bildung.* Aus Brom und wässriger Acetoguanamidlösung (NENCKI). — Mikroskopische Krystalle, völlig unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser rasch in Bromoform und Cyanursäure.

2. **Propylenguanamin** $C_6H_{11}N_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von buttersaurem Guanidin auf 230° (NENCKI, *B.* 9, 229). — Rechtwinklige Tafeln. Löslich in 53,7 Thln. Wasser bei 14,5° und in 7 Thln. siedendem Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch NaHO, aber nicht durch NH_3 gefällt. In warmem Alkohol leicht löslich. Verflüchtigt sich gröfstentheils bei 230° ohne zu schmelzen.

$C_6H_{11}N_5.HCl + 1^1/_2H_2O$. Rhombische Säulen und Blättchen. — $C_6H_{11}N_5.AgNO_3$.

Isopropylenguanamin $C_6H_{11}N_5$. *Bildung.* Durch einstündiges Erwärmen von isobuttersaurem Guanidin auf 230° (NENCKI, *B.* 9, 231). — Spitze Rhomboëder. Löslich

in 176,7 Thln. Wasser bei 18°, und in 48,6 Thln. siedendem Wasser. Löslich in 18 Thln. Alkohol (90 %) bei 17°. Wird aus den Lösungen auch durch NH_3 gefällt.

$C_6H_{11}N_5.HNO_3$. Nadeln. — $C_6H_{11}N_5.AgNO_3$. Prismatische Krystalle.

3. **Butylenguanamin** $C_7H_{13}N_5$. *Bildung.* Bei 1½—2stündigem Erhitzen von isovaleriansaurem Guanidin auf 220—230° (BANDROWSKI, *B.* 9, 240). — Glänzende Nadeln des rhombischen Systems. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 172—173°.

$C_7H_{13}N_5.HCl$. Nadeln, äußerst leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{13}N_5.AgNO_3$. Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $(C_7H_{13}N_5)_2.H_2SO_4$. Kleine Blättchen.

Butylenguanamid $C_7H_{11}N_3O_2$. *Bildung.* Aus Butylenguanamin und conc. H_2SO_4 (BANDROWSKI). — Wird von HNO_3 zu Cyanursäure oxydirt.

4. **Amylenguanamin** $C_8H_{15}N_5$. *Bildung.* Aus capronsaurem Guanidin bei 220—230° (BANDROWSKI). — Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 177—178°. — $C_8H_{15}N_5.HCl$. Perlmutterglänzende Säulen.

Diguanid $C_2H_7N_5$ s. Cyanamid.

Guanidodikohlensäureester $C_7H_{13}N_3O_4 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3$. *Bildung.* Aus Guanidin (in alkoholischer Lösung) und Chlorameisenester (NENCKI, *B.* 7, 1588). $CH_5N_3 + 2ClCO_2.C_2H_5 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + 2HCl$. — Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmelzp. 162°. Wird von verdünnter HCl oder H_2SO_4 leicht zersetzt.

Guanolin (Guanidokohlensäureester) $C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_4(CO_2.C_2H_5)N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Guanidodikohlensäureester mit alkoholischem NH_3 auf 100° (NENCKI). $CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + NH_3 = C_4H_9N_3O_2 + NH_2.CO_2.C_2H_5$. — Blättrige Krystalle des rhombischen Systems. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 100° und wasserfrei bei 114—115°.

$(C_4H_9N_3O_2.2HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_9N_3O_2.HNO_3$. Rhombische Säulen (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 238). $(C_4H_9N_3O_2)H_2SO_4$. Rhomboëdrische Krystalle (charakteristisch).

XVI. Dreisäurige Base $C_nH_{2n+5}N_3$.

Tetrylintriamin $C_4H_{11}N_3$. *Bildung.* Aus Cyanoform mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 373). — Flüssig, beginnt bei 150° zu sieden.

$(C_4H_{11}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Kleine Krystalle.

XVII. Triphosphine.

Formylnonäthyltriphosphoniumchlorür $CH.(C_2H_5)_9P_3.Cl_3$.

Bildung. Perchlormethan CCl_4 wirkt sehr heftig auf Triäthylphosphin. Wird das Produkt der Einwirkung in Wasser gelöst, so fällt $PtCl_4$ zunächst $[CH.(C_2H_5)_9P_3.Cl_3]_2.3PtCl_4$. Die Mutterlauge liefert Krystalle von $[(CH_2Cl).P(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$ (HOFMANN, *J.* 1861, 488). Man hat also wahrscheinlich: 1. $CCl_4 + 4P(C_2H_5)_3 = C(C_2H_5)_{12}P_4.Cl_4$ und $C(C_2H_5)_{12}P_4Cl_4 + H_2O = CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3 + (C_2H_5)_3PO + HCl$. — 2. $CCl_4 + 3P(C_2H_5)_3 = CCl.(C_2H_5)_9P_3.Cl_3$ und $CCl.(C_2H_5)_9P_3.Cl_3 + 2H_2O = CH_2Cl.(C_2H_5)_3P.Cl + 2(C_2H_5)_3PO + 2HCl$. — Das Platindoppelsalz ist blassgelb, in H_2O unlöslich, krystallisirt aus heißer Salzsäure in rektangulären Blättchen (*J.* 1859, 377).

Formylnonäthyltriphosphoniumjodür $CH.(C_2H_5)_9P_3.J_3$. *Bildung.* Aus Jodoform und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1859, 377). — Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln mit Silbersalzen können andere Salze dargestellt werden, z. B. $[CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3]_2.3PtCl_4$ (s. oben). Silberoxyd wirkt jedoch nach der Gleichung ein: $2CH.(C_2H_5)_9P_3J_3 + 3Ag_2O + 3H_2O = 4(C_2H_5)_3PO + 2P(C_2H_5)_3.(CH_3)OH + 6AgJ$.

XVIII. Disulfonsäuren $C_nH_{2n}(SO_3H)_2$.

Die Disulfonsäuren entstehen: 1. beim Kochen der Bromüre $C_nH_{2n}.Br_2$ mit Alkalisulfitlösung (STRECKER); 2. bei der Oxydation der Thioglykole oder Alkylenrhodanide $C_nH_{2n}(CNS)_2$ mit Salpetersäure; 3. bei der Einwirkung von SO_3 auf die Sulfosäuren der Fettsäuren: $CH_2(SO_3H).CO_2H + SO_3 = CH_2(SO_3H)_2 + CO_2$ (daher auch bei der Einwirkung von SO_3 auf Säureamide oder Nitrile) (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 129). Es sind sehr beständige, zweibasische Säuren.

1. Methylendisulfonsäure (Disulfometholsäure, Methionsäure) $CH_2(SO_3H)_2$.

Bildung. Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether in kleiner Menge (LIEBIG, *A.* 13, 35; WETHERILL, *A.* 66, 122; STRECKER, *A.* 100, 199). — Bei der Oxydation von $CH_2.CS_3$ (HUSEMANN, *A.* 126, 293). — Beim Erhitzen von Sulfoessigsäure, Acetamid oder Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 133). — Aus Essigsäure und SO_3HCl, neben Sulfoessigsäure (BAUMSTARK, *A.* 140, 82). — Beim Erhitzen von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 118, 290). — Aus Chloroform und Kaliumsulfitlösung bei 180° oder aus CHJ_3 und K_2SO_3 bei 150° (STRECKER, *A.* 148, 92). — *Darstellung.* Milchsäure oder milchsaures Calcium wird mit rauchender Schwefelsäure bis zur Entwickelung von SO_2 erhitzt. Man sättigt dann mit $BaCO_3$ (STRECKER). — BUCKTON und HOFMANN erhitzen 2 Vol. Acetamid und 3 Vol. rauchender Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO_2. — Sehr zerfliefsliche Krystallnadeln.

Salze: BUCKTON, HOFMANN; STRECKER. — $(NH_4)_2.CH_2S_2O_6$. Grofse, rhombische Krystalle; mäfsig löslich in kaltem Wasser (B., H). — $K_2.\bar{A}$. Lange Nadeln; löslich in 14 Thln. Wasser von 22° (B., H.). — $Ba\bar{A} + 2H_2O$. Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln. Zersetzt sich über 140°. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse, rhombische Prismen; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit $Pb(OH)_2$ in ein krystallisirtes, schwerlösliches basisches Salz über (S.). — $Cu\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blaue rhombische Säulen (S.). — $Ag_2\bar{A}$. Dünne Blätter; unlöslich in absolutem Alkohol.

Brommethylendisulfonsäure $CHBr.(SO_3H)_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von $CBr(SO_3K)_2.CHO$ (S. 305) mit Kaliumcarbonat (RATHKE, *A.* 161, 161). $CBr(SO_3K)_2.CHO + K_2CO_3 + H_2O = CHBr(SO_3K)_2 + KCHO_2 + KHCO_3$. Man neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit Alkohol. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

Nitromethylendisulfonsäure $CH(NO_2).(SO_3H)_2$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz beim Digeriren von Chlorpikrin mit concentrirter Kaliumsulfitlösung (RATHKE, *A.* 161, 153). — $CH(NO_2).(SO_3K)_2$. Mikroskopische Blättchen; in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heifsem. Verpufft erst bei stärkerem Erhitzen. Giebt mit Bleiessig und Barytwasser, aber nicht mit $BaCl_2$, Niederschläge. Geht beim Erhitzen mit Kaliumsulfitlösung auf 180° völlig in $CH(SO_3K)_3$ über (RATHKE, *A.* 167, 220).

2. Aethylendisulfonsäure (Disulfoätholsäure) $C_2H_4.(SO_3H)_2 + H_2O$.

Bildung. Beim Erhitzen von Propionamid oder -Nitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 148); bei der Oxydation von $C_2H_4(CNS)_2$ (BUFF, *A.* 100, 232) oder $C_2H_4.CS_3$ (HUSEMANN, *A.* 126, 272) oder $C_2H_4(SH)_2$ (J. 1862, 425) mit rauchender Salpetersäure. — Beim Kochen von $C_2H_4.Br_2$ mit Kaliumsulfitlösung (BENDER, *A.* 148, 99). — Sehr zerfliefsliche Krystallmasse; in Alkohol leicht löslich. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 94° (HUSEMANN). — Die neutralen Salze sind meist leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es gelingt nur sehr schwer saure Salze darzustellen. — Beim Schmelzen des Natronsalzes mit Aetzkali entstehen Acetylen, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682).

Salze: HUSEMANN. — $(NH_4)_2.C_2H_4S_2O_6$. Monokline Prismen. — $Na_2\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Orthorhombische Oktaëder (HUSEMANN); nach BENDER und GUARESCHI krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in triklinen Krystallen, die sich nicht sehr leicht in Wasser lösen. — $K_2\bar{A}$. Vierseitige, monokline Prismen. Hält $2H_2O$ und löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI, *B.* 12, 682). — $KH.C_2H_4S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Ist nur beim Verdunsten in der Kälte zu erhalten. — $Mg\bar{A} + 3H_2O$. Monokline Prismen. — $Ca\bar{A}$. Rhombische Täfelchen. — $Ba\bar{A}$. Krystallisirt aus heifser Lösung wasserfrei in feinen monoklinen Prismen. Löst sich in 21,6 Thln. Wasser von 21° und in 35,1 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in kleinen orthorhombischen Oktaëdern; schwerer löslich als das wasserfreie Salz. — $Zn\bar{A} + 6H_2O$. Monokline Täfelchen. — $Hg\bar{A} + 6H_2O$. Monokline, dünne Prismen. — $Hg_2\bar{A} + H_2O$. Krusten. — $Pb\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. — $Cu\bar{A} + 4H_2O$. Hellblaue, monokline Prismen. — $Ag_2\bar{A}$. Dünne, monokline Täfelchen; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_2H_4S_2O_6.AgH.C_2H_4S_2O_6 + 12H_2O$. Kugelige Aggregate (HUSEMANN).

Chlorid $C_2H_4(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und (2 Mol.) PCl_5 (KÖNIGS, *B.* 7, 1163). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmilzt bei 91° und verkohlt bei 150°. Gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. Entwickelt beim Kochen mit absolutem Alkohol C_2H_5Cl und SO_2. Giebt beim Erhitzen mit (1 Mol.) PCl_5 auf 150—160° β-Chloräthylsulfonsäurechlorid $CH_2Cl.CH_2SO_2Cl$ und mit (2 Mol.) PCl_5 bei 200° Aethylenchlorid u. a.

Aethylidendisulfonsäure $CH_3.CH(SO_3H)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thialdehyd oder Thialdin mit Chamäleonlösung (GUARESCHI, *B.* 12, 682). — *Darstellung.*

[illegible]

[illegible] **Propylendisulfonsäure** [illegible]

XIX. Disulfonsäure [illegible]

Amylendisulfonsäure [illegible]

XX. Trisulfonsäure [illegible]

Methintrisulfonsäure [illegible]

XXI. Derivate der Selensäure.

Diselenomethylsäure [illegible] Beim Erwärmen von Selencyanmethylen [illegible] PROSKAUER [illegible] — Das Barytsalz [illegible] Blei- und Silbersalz [illegible]

Diselenoäthylsäure [illegible] Bei [illegible] Kochen von [illegible] PROSKAUER [illegible] — Sehr zerfließlich. Leicht [illegible] Selen ab.

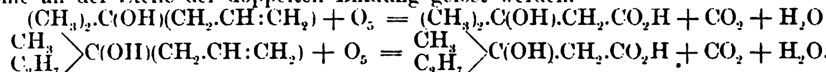
[illegible] Wasser [illegible] Silbersalz sind in Wasser [illegible]

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

XXII. Einbasisch-zweiatomige Sauren (Oxysäuren) $C_nH_{2n}O_3$.

[illegible] welche die Gruppe $CH_2.OH$ enthalten, gehen bei der Oxydation zunächst in [illegible] Säuren [illegible] über: [illegible] $OH - O = CH_2OH.COOH + H_2O$. Eine [illegible] entsteht, wenn die Halogenäther der Glykole mit KCy behandelt werden und das gebildete Nitril durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerlegt wird: $CH_2Cl.CH_2Cl + KCN = CH_2OH.CH_2.CN + KCl$ und $CH_2OH.CH_2.CN + 2H_2O =$

$CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$. — Die tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ geben bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte Oxysäuren, indem die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung gelöst werden.



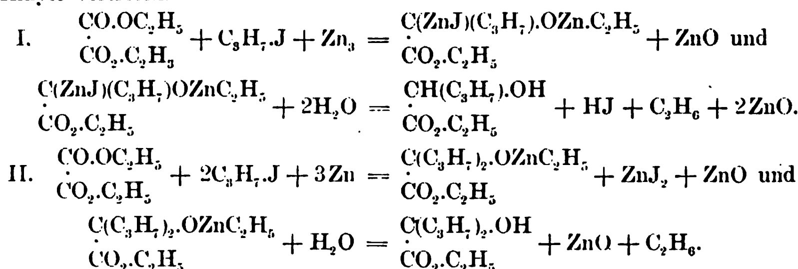
$$(CH_3)_2.C(OH)(CH_2.CH{:}CH_2) + O_5 = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>C(OH)(CH_2.CH{:}CH_2) + O_5 = \begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>C(OH).CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Aus den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen die Oxysäuren: 1. beim Kochen der substituirten Fettsäuren mit Basen (Kali oder Silberoxyd). $CH_2Cl.CO_2H + Ag_2O = CH_2(OH).CO_2Ag + AgCl$ oder einfacher durch Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser (THOMSON, *A.* 200, 75); 2. aus den Amidosäuren durch Behandeln mit salpetriger Säure. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 = CH_2(OH).CO_2H + N_2 + H_2O$.

Ketone und Aldehyde gehen häufig, beim Behandeln mit Blausäure und Salzsäure, in Oxysäuren über. $(CH_3)_2CO + CN + HCl + 2H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CO_2H + NH_4Cl$ $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl$.

Einbasisch-einatomige Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ nehmen Wasserstoff auf (beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser) und gehen in Oxysäuren über $CH_3.CO.CO_2H + H_2 = CH_3.CH(OH).CO_2H$. Bei der Einwirkung von Zinkalkylen oder (eines Gemisches von Zink und Alkyljodür) auf Oxalsäureäther wird der Sauerstoff in einer Carboxylgruppe durch Alkyle vertreten.



$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + C_3H_7.J + Zn_3 = \begin{matrix}C(ZnJ)(C_3H_7).OZn.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + ZnO \text{ und}$$

$$\begin{matrix}C(ZnJ)(C_3H_7)OZnC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CH(C_3H_7).OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + HJ + C_2H_6 + 2ZnO.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2C_3H_7.J + 3Zn = \begin{matrix}C(C_3H_7)_2.OZnC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + ZnJ_2 + ZnO \text{ und}$$

$$\begin{matrix}C(C_3H_7)_2.OZnC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C(C_3H_7)_2.OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + ZnO + C_2H_6.$$

Da in den Oxysäuren der eine Wasserrest an ein Alkylradikal gebunden ist, so sind diese Säuren halb Alkohol und halb Säure. Das eine Wasserstoffatom (im Carboxyl) wird leicht durch Metalle vertreten (einbasische Säure), das andere leichter durch Säuren als durch Basen (Alkoholwasserstoff). Die Säuren enthalten zwei verschieden vertretbare Wasserstoffatome, man bezeichnet sie als zweiatomige Säuren. Bei der Einführung von Alkylen in die Carboxylgruppe entstehen Ester: $CH_2(OH).CO_2.CH_3$, welche schon durch Wasser sofort in Alkohole und die Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ zerlegt werden. Tritt das Alkyl in die Alkoholgruppe ein, so resultiren Aether $CH_2(OCH_3).CO_2H$, die sich wie kräftige einbasische Säuren verhalten und nicht durch Wasser, selbst nicht durch Kochen mit Alkalien verseift werden. Von HJ werden sie aber in Oxysäure und Alkyljodür zerlegt.

Sind endlich beide Wasserstoffatome in den 2 Hydroxylen durch Alkyle ersetzt, so erhält man Aetherester, z. B. $CH_2(OCH_3).CO_2.CH_3$, welche sich unzersetzt mit Wasser verflüchtigen und von Alkalien nicht leicht verseift werden. Es entstehen in letzterem Falle Alkohole und Aethersäuren. $CH_2(OCH_3).CO_2CH_3 + KHO = CH_3(OH) + CH_2(OCH_3)CO_2K$. — Der Wasserrest der Alkoholgruppe unterliegt denselben Umwandlungen wie in den Alkoholen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff wird der Wasserrest durch Wasserstoff ersetzt. I. $CH_2(OH).CO_2H + HJ = CH_2J.CO_2H + H_2O$. — II. $CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2$. Die Oxysäuren werden dadurch in die Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ übergeführt.

Vom Chromsäuregemisch werden die Oxysäuren oxydirt. Die Oxydation verläuft wie bei den entsprechenden Alkoholen (LEY, POPOW, *A.* 174, 61). $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H + O_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O$. — $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H + O_2 = (CH_3)_2.CH.CO_2H + H_2O + CO_2$. — $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H + O = (CH_3)_2.CO + H_2O + CO_2$.

LEY (*Ж.* 9, 145) beobachtete bei der Oxydation von α-Oxysäuren außerdem das Auftreten von Aldehyden. $C_6H_{13}.CH(OH).CO_2H + O = C_6H_{13}.CHO + CO_2 + H_2O$. — Bei der Oxydation von α-Oxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht nicht bloſs Propionsäure, sondern auch Essigsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 176, 309).

Eine charakteristische Eigenschaft der Oxysäuren ist, dass sie leicht Wasser verlieren und in Körper $C_nH_{2n-2}O_2$ (Anhydride oder ungesättigte Säuren) übergehen. Zuweilen erfolgt diese Anhydridbildung so leicht, dass die freien Säuren gar nicht existiren, sondern, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und ihr Anhydrid zerfallen. Dergleichen Anhydride sind Laktone genannt worden. Sie entstehen durch Kochen der

substituirten Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ mit Wasser: $C_5H_9BrO_2 = C_5H_8O_3 + HBr$ — und durch Abspaltung von CO_2 (durch trockne Destillation) aus Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$: $C_7H_{10}O_4 = CO_2 + C_6H_{10}O_2$.

Das Anfangsglied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$ ist die Kohlensäure. Dieselbe weicht in mancher Hinsicht von den höheren Homologen ab. Sie ist eine echte zweibasische Säure. Das Verhalten ihres Chlorides $CO.Cl_2$ stimmt aber ganz mit dem der Homologen überein. (Die Kohlensäure-Derivate sind später, im Zusammenhange mit den Cyanverbindungen, abgehandelt.)

1. Glykolsäure $C_2H_4O_3$.

Vorkommen. In den unreifen Weintrauben (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 639); in den Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea) (GORUP, *A.* 161, 229). — ***Bildung.*** Bei der Oxydation von Weingeist mit Salpetersäure (DEBUS, 100, 1), daher auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers (CLOËZ, *A.* 84, 282). Beim Erhitzen von Kupferacetat mit $2\frac{1}{2}$ Thln. H_2O auf 200° entstehen Glykolsäure, Cu_2O und etwas CO_2 (CAZENEUVE, *J.* 1879, 602). Bei der Oxydation von Inulin durch HNO_3 (KILIANI, *A.* 205, 168), oder von Glukose und Levulose durch Ag_2O (KILIANI). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Kali oder Silberoxyd (HOFFMANN, KEKULÉ, *A.* 105, 286). Aus Glycin und salpetriger Säure oder beim Kochen von Benzoylglykolsäure mit verd. H_2SO_4 (SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 34). Bei der Oxydation von Glykol (WÜRTZ, *A.* 103, 366). Beim Reduciren von Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure (SCHULZE, *J.* 1862, 284; oder auch bei 8tägigem Erwärmen einer wässrigen Oxalsäurelösung mit Zink (CROMMYDIS, *Bl.* 27, 3). Beim Erhitzen von Tartronsäure $C_3H_4O_5$ auf 180° (DESSAIGNES, *A.* 89, 341). Aus Acetylentetrachlorid und alkoholischem Kali bei 100° (BERTHELOT, *Z.* 1869, 683) $C_2H_2Cl_4 + 5KHO = C_2H_3KO_3 + 4KCl + 2H_2O$. Aus Dichlorvinyläthyläther $C_2HCl_2.OC_2H_5$ mit Wasser bei 130° (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 114). — ***Darstellung.*** Aus Alkohol. Man mischt in einem Cylinder 500 g Alkohol (90 $^0/_0$) und 440 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) und bringt denselben in Wasser von 20°. Ist die Gasentwicklung beendet, so verdampft man die Flüssigkeit in kleinen Portionen auf dem Wasserbade, löst den zurückbleibenden Syrup in viel Wasser und kocht mit Kalkmilch (DRECHSEL, *A.* 127, 150). — Die Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers lässt man einige Zeit bei 25° stehen, fällt das gelöste Quecksilber und kocht das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 331). — Aus Chloressigsäure. Man kocht anhaltend 1 Thl. Chloressigsäure mit 24 Thln Wasser am Kühler und verdunstet im Wasserbade (THOMSON, *A.* 200, 76). — Die freie Glykolsäure gewinnt man durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2SO_4 und Ausschütteln der eingedickten Lösung mit alkoholfreiem Aether. — Aus Zucker. Man kocht 1 Thl. Rohrzucker mit 20 Thln. 2prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden lang am Kühler, entfernt die Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und fügt das Filtrat zur feuchten Mischung von 2 Thln. $CaCO_3$ und dem aus 10 Thln. $AgNO_3$ bereiteten Silberoxyd hinzu. Man erwärmt auf 50° so lange noch CO_2 entweicht, filtrirt und dampft die Lösung des Calciumglykolates ein. Levulose giebt, bei gleicher Behandlung, viel mehr Glykolsäure als Glukose (KILIANI, *A.* 205, 193). — Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Aether in Blättern. Aus einer syrupförmigen Lösung krystallisirten einmal grofse, sodaähnliche, monokline Krystalle (GROTH, *A.* 200, 77). Hält sich in völlig reinem Zustande unverändert an der Luft, zerfliefst aber bei Gegenwart von Beimengungen. Schmelzp.: 80°. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen (HEINTZ, *J.* 1859, 362), nach FITTIG nur spurenweise. Geht durch Erwärmen auf 100° oder beim Behandeln mit SO_3 in der Kälte in ein Anhydrid $C_4H_6O_5$ über. Beim Erhitzen auf 240° entstehen Glykolid $C_2H_2O_2$ und wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444). Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Glykolsäure zu Oxalsäure.

Salze: SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 437. — $NH_4C_2H_3O_3.C_2H_4O_3$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1861, 446). — $Na.C_2H_3O_3 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombisch-prismatischen Krystallen mit $\frac{1}{2}H_2O$ (HEINTZ, *J.* 1861, 443). — $Mg(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Sehr feine mikroskopische Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich in 12,6 Thln. Wasser von 18° (S.). — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, verliert über Schwefelsäure $1H_2O$; 1 Thl. wasserfreies Salz, löst sich in 82 Thln. Wasser bei 10° (DEBUS, *A.* 166, 117) und in 19 Thln. Wasser bei 100° (FAHLBERG). Nach DEBUS enthält das Salz $4\frac{1}{2}H_2O$, nach CROMMYDIS $5H_2O$; doch geht es an der Luft rasch in das Salz mit $4H_2O$ über. Krystallisirt aus stark eingeengten und übersättigten Lösungen mit $3H_2O$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 228). Es löst sich nicht in Alkohol. — $Cl.Ca.(C_2H_3O_3) + 3H_2O$. Oktaëdrische Krystalle (JAZUKOWITSCH, *J.* 1864, 359). Hält $1H_2O$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 210). — $Sr(C_2H_3O_3)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in 29,9 Thln. Wasser bei 19°, unlöslich in Alkohol (S.). — Das Baryumsalz löst sich in 7,9 Thln. Wasser (SCHULZE). — $Zn(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, löslich in 34 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL; HEINTZ, *J.* 1859, 362), unlöslich in Alkohol. — $ClHg.C_2H_3O_3$. Entsteht

beim Kochen von Chloressigsäure mit HgO (S.). Prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Tl.C_2H_3O_3$. Lange Nadeln (FAHLBERG). — $Pb(C_2H_3O_3)_2$. Monokline Krystalle, löslich in 31—33 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL). — Basisches Salz $Pb(C_2H_3O_3)_2$. PbO oder $C_2H_2O_3.Pb + \frac{1}{2}H_2O$ (?). Das neutrale Salz zerfällt, in Berührung mit Wasser in basisches Salz und freie Säure. Aus der Lösung des Kalksalzes wird daher durch Bleizucker (oder noch leichter durch Bleiessig) basisches Salz gefällt (SCHULZE; FAHLBERG). Krystallinischer Niederschlag, löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser. — $Cu(C_2H_3O_3)_2$. Blaue Krystalle, löslich in 134 Thln. kaltem Wasser (HEINTZ, *J.* 1861, 439; FAHLBERG). — $AgC_2H_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Blättchen (NAUMANN, *A.* 129, 278). Krystallisirt wasserfrei (SCHREIBER). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Unlöslich in Alkohol (KEKULÉ, *A.* 105, 291).

Methylester $CH_3.C_2H_3O_3$. Siedep.: 151,2° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1868 bei 0°, = 1,1677 bei 18°, = 1,1332 bei 51°, = 1,1017 bei 81° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Aethylester $C_2H_5.C_2H_3O_3$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureester und glykolsaurem Natrium bei 150° (HEINTZ, *J.* 1864, 446); aus Chloressigester, Natriumacetat und Alkohol bei 150° (HEINTZ, *A.* 123, 326); aus Glykolid und absolutem Alkohol bei 200° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). — *Darstellung.* Trocknes Natriumglykolat wird mit (1 Mol.) Chloressigsäureäthylester und absolutem Alkohol auf 160° erhitzt (SCHREINER, *A.* 197, 5). — Siedep.: 160° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1078 bei 0°, = 1,0826 bei 23°, = 1,0584 bei 46°, = 1,0180 bei 82° (SCHREINER). Verbindet sich mit Chlorcalcium. — Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, Chloressigester (HENRY, *B.* 3, 705). Wirkt aber überschüssiges PCl_5 bei 150° ein, so erhält man Chloracetylchlorid $CH_2Cl.COCl$ und C_2H_5Cl (FAHLBERG).

Propylester $C_3H_7.C_2H_3O_3$. Siedep.: 170,5 (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0640 bei 0°, = 1,0621 bei 18°, = 1,0234 bei 53°, = 0,9896 bei 88° (SCHREINER).

Glykolsäurechlorid $CH_2(OH).COCl$. *Bildung.* Aus Glykolsäure (aber nicht aus dem Calciumsalz) und PCl_5 (FAHLBERG). — Nicht flüchtig. Giebt mit PCl_5 bei 120° Chloracetylchlorid.

Anhydrid $C_4H_6O_5 = O\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CO.CH_2(OH)}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Glykolsäure auf dem Wasserbade (DRECHSEL). — *Darstellung.* Glykolsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur den Dämpfen von SO_3 ausgesetzt (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 336). — Pulver; unlöslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser. Kochendes Wasser löst unter Bildung von Glykolsäure. Schmelz.: 128—130°. Geht beim Erhitzen in Glykolid über.

Glykolid $C_2H_2O_2 = {}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tartronsäure auf 180° (DESSAIGNES, *A.* 89, 339), von Glykolsäure auf 250—280° (HEINTZ, *J.* 1859, 362), von trocknem chloressigsaurem Kalium auf 110—120° (KEKULÉ, *A.* 105, 288). — *Darstellung.* Man bereitet chloressigsaures Natrium (aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat) und trocknet dasselbe erst bei 100° und dann 2 Tage lang bei 150° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 102). — Pulver; in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in heißem. Schmelzp.: 220° (N., T.). Geht beim Erwärmen mit NH_3 in Glykolsäureamid über. Anhaltend mit Wasser gekocht, entsteht Glykolsäure.

Glykolsäureamid $CH_2(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem tartronsaurem Ammoniak (DESSAIGNES); beim Erwärmen von Glykolid mit NH_3; aus Glykolsäureester und wässerigem Ammoniak (HEINTZ, *J.* 1861, 446). — Krystalle; leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Schmelzp.: 120°. Verbindet sich nicht mit Basen; löst kein $Cu(HO)_2$ (Unterschied vom isomeren Glycin). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien (mit HCl oder HNO_3 schon in der Kälte) in NH_3 und Glykolsäure. Verhalten: HEINTZ, *A.* 123, 315.

Glykoläthylamid $CH_2(OH).CO.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Aus Chloressigester und alkoholischem Aethylamin in der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 29). — Syrup. Siedep.: 250°. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Löslich in Aether. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Aethylamin und Glykolsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Bildet mit Salzsäure eine syrupartige Verbindung, die bei 100° nicht zersetzt wird.

Glykolimid ${}^{CH_2}_{CO}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycin im Salzsäurestrome. — Krystallinisch.

Aldehyd $CH_2(OH).COH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichloräther mit Wasser auf 115° oder aus β-$CH_2(OH).CH\langle{}^{Cl}_{OC_2H_5}$ (S. 138) und concentrirter Schwefelsäure (ABEL-

JANZ, *A.* 164, 213 und 223). — Syrup; löslich in Aether. Geht durch Ag_2O, oder beim Stehen an der Luft, in Glykolsäure über.

Glykolacetal $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH).CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Bromacetal mit alkoholischer Kalilauge bei 160—180° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig; Siedep.: 167°. Wird durch conc. H_2SO_4 oder gasförmige Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig zersetzt. Mit Eisessig entsteht bei 120° Glykolsäurealdehyd (?).

Methylglykolsäure $CH_2(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und (2 Mol.) Natriummethylat $CH_3.ONa$ (HEINTZ, *J.* 1859, 358). — Man filtrirt vom NaCl ab und verdampft die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit $ZnSO_4$ zur Trockne. Aus dem Rückstande zieht Alkohol methylglykolsaures Zink aus, das man durch H_2S zerlegt. — Flüssig; Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,180°. Mit Wasser mischbar. Wird beim Kochen mit alkoholischem Natron nicht gespalten.

$Na.C_3H_5O_3$. Zerfliefslich. — $K\bar{A} + 4H_2O$. Grofse Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spitze Rhombenoktaëder. 100 Thle. H_2O lösen bei 18,4° 27,4 Thle. des wasserhaltigen Salzes. Löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. — $Cu\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grünlichblaue, schiefe rhombische Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Ester: SCHREINER, *A.* 197, 81. Die Ester sind mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Von Alkalien werden sie nicht sehr leicht verseift.

Methylester $CH_3.C_3H_5O_3$. Siedep.: 134,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0890 bei 0°, = 1,0562 bei 25°, = 1,0202 bei 54°, = 0,9867 bei 82°.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_5O_3$. Siedep.: 138,6° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 1,0740 bei 0°, = 1,0428 bei 26°, = 1,0061 bei 58°, = 0,9677 bei 90°.

Propylester $C_3H_7.C_3H_5O_3$. Siedep.: 147° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 1,0552 bei 0°, = 1,0262 bei 23°, = 0,9841 bei 55°, = 0,9596 bei 81°.

Aethylglykolsäure $CH_2(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure, Natriumalkoholat und absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1860, 314); aus unsymmetrischem Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$ und überschüssigem Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 317). $CH_2Cl.CCl_3 + 3C_2H_5.ONa = CH_2(OC_2H_5).CO_2Na + NaCl + 2C_2H_5Cl$. — Um die freie Säure darzustellen, verdampft man das Natronsalz mit der äquivalenten Menge $CuSO_4$, zieht aus dem trocknen Rückstande durch Alkohol das äthylglykolsaure Kupfer aus und zerlegt es durch H_2S. — Flüssig; Siedep.: 206—207° (HENRY, *B.* 2, 276). Zersetzt sich etwas bei der Destillation unter Abscheidung von Trioxymethylen. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in Glykolsäure und Aethylglykolsäureäthylester. Wird durch Jodphosphor und Wasser in $C_2H_5.J$ und Glykolsäure gespalten (HEINTZ, *J.* 1861, 448).

$Ca(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110—120° (HEINTZ, *A.* 129, 41). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Krystallisirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. — Das Zinksalz ist amorph (HEINTZ, *J.* 1859, 360). — $Cu(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blaue, schief-rhombische Prismen. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 12,34 Thle. wasserfreies und 14,22 Thle. krystallisirtes Salz. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) lösen bei 13,5° 1,74 Thl. des wasserhaltigen oder 1,53 Thl. des wasserfreien Salzes (HEINTZ, *J.* 1860, 314).

Methylester $CH_3.C_4H_7O_3$. Siedep.: 142° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 1,0145 bei 0°, = 0,9854 bei 26°, = 0,9541 bei 55°, = 0,9234 bei 82° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_3$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz, Jodäthyl und absolutem Alkohol bei 100° (HEINTZ, *A.* 129, 40); aus Chloressigester und (2 Mol.) Natriumalkoholat (HENRY, *B.* 4, 706). — Siedep.: 158,4° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9996 bei 0°, = 0,9766 bei 20°, = 0,9445 bei 50°, = 0,9068 bei 85° (SCHREINER). — PCl_5 und P_2O_5 wirken langsam und völlig zersetzend ein. — Löst man Natrium in dem Ester und erhitzt das Produkt mit Jodäthyl auf 100°, so entstehen: 1) $C_{10}H_{18}O_5$ (?); Siedep.: 251 bis 255°; spec. Gew. = 1,01 bei 19°. — 2) $C_{12}H_{22}O_5$ (?); Siedep.: 270° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 708). — Siehe Acetoxylglykolsäure $C_4H_6O_5$.

Propylester $C_3H_7.C_4H_7O_3$. Siedep.: 166° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9944 bei 0°, = 0,9624 bei 25°, = 0,9307 bei 55°, = 0,8978 bei 86° (SCHREINER).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_4H_7O_3$. Siedep.: 180—190° (SIEMENS, *J.* 1861, 452).

Chlorid $CH_2(OC_2H_5).COCl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_3 (HENRY, *B.* 2, 276). — Flüssig; Siedep.: 127—128°; spec. Gew. = 1,145 bei 1°.

Amid $CH_2(OC_2H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Ammoniak in der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 42). — Prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch in Aether. Schmilzt unter 100°. Siedep.: 225° (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 108). Zerfällt mit Salzsäure, schon in der Kälte, in NH_4Cl und Aethylglykolsäure. Ebenso wirkt Baryt.

Nitril $CH_2(OC_2H_5).CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (HENRY, *B.* 6, 260). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 134—135° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,918 bei 6°, = 0,9093 bei 20° (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bildet mit gasförmigem HBr eine in Aether unlösliche, krystallisirte Verbindung, welche durch Wasser sofort gespalten wird.

Aethylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dichloräther und überschüssigem Natriumalkoholat bei 150° (LIEBEN, *A.* 146, 196); aus Bromacetal und concentrirtem Natriumalkoholat bei 160° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig; Siedep.: 168° (L.), 164° (P.); spec. Gew. = 0,8924 bei 21°. Wird durch starke Säuren völlig zerstört. — Mit HJ (spec. Gew. = 1,7) entsteht bei 100—130° Jodäthyl, Weingeist und Kohle (L.).

Propylglykolsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_2(OC_3H_7).CO_2H$.
Ester: SCHREINER, *A.* 197, 21.

Methylester $CH_3.C_5H_9O_3$. Siedep.: 178,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9850 bei 0°, = 0,9811 bei 4°, = 0,9380 bei 45°, = 0,9018 bei 80°.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. Siedep.: 184,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9760 bei 0°, = 0,9721 bei 4°, = 0,9230 bei 54°, = 0,8861 bei 90°.

Propylester $C_3H_7.C_5H_9O_3$. Siedep.: 192° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9778 bei 0°, = 0,9567 bei 22°, = 0,9195 bei 50°, = 0,8727 bei 85°.

Isoamylglykolsäure $C_7H_{14}O_3 = CH_2(OC_5H_{11}).CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und Natriumisoamylat (HEINTZ, *J.* 1859, 360; SIEMENS, *J.* 1861, 449). — Flüssig; Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,003. In Wasser wenig löslich.

Salze: SIEMENS. — $Na.C_7H_{13}O_3 + 2H_2O$. Schmelzp.: 190—200°. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schief-rhombische Prismen. Schmelzp.: 200—210°. — Das Baryumsalz krystallisirt nicht (H.); — das Zinksalz krystallisirt nicht und löst sich schwer in Wasser (H.). — $Hg.\bar{A}_2$. Weißes Pulver. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmelzp.: 110°. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 110°.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: 212°.

Salpeterglykolsäureester $CH_2(NO_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Glykolsäureester und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 28, 424). — Flüssig; Siedep.: 180—182° bei 752 mm; spec. Gew. = 1,2112 bei 15°. Explodirt heftig in höherer Temperatur.

Acetylglykolsäureester $CH_2(C_2H_3O_2).CO_2C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigester und trocknem Natriumacetat bei 170° (HEINTZ, *A.* 123, 325) oder aus Monobromessigester und alkoholischem Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 370). — Flüssig; Siedep.: 179°; spec. Gew. = 1,0993 bei 17°. Löslich in viel Wasser. — Zerfällt mit wenig Aetzkalk, in der Kälte, in Alkohol und acetylglykolsaures Calcium $[CH_2(C_2H_3O_2).CO_2]_2Ca + 2H_2O$, kleine prismatische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Spaltet sich beim Kochen mit Aetzkalk in essigsaures und glykolsaures Salz. Das entsprechende Baryumsalz ist gummiartig.

Acetylglykolsäureester giebt mit NH_3 Glykolamid und Acetamid. — Beim Destilliren über festem Kali zerfällt er in Essigäther und Glykolsäure; mit HBr entstehen C_2H_5Br, Essigsäure und Bromessigsäure (GAL).

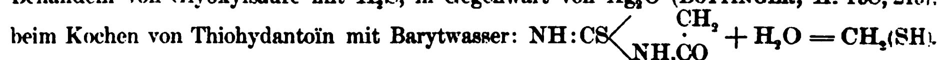
Butterglykolsäureester $CH_2(C_4H_7O_2).CO_2C_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromessigsäureester und alkoholischem Kaliumbutyrat bei 100° (GAL, *A.* 142, 372). — Siedep.: 205 bis 207°. Zerfällt beim Destilliren über festem Kali in Buttersäureester und Kaliumglykolat.

Verbindung der Glykolsäure mit Chloral. Glykolsäuretrichloräthylidenester $C_4H_3Cl_3O_3 = \begin{matrix} CH_2.O \\ \vdots \\ CO.O \end{matrix} \!\!>\! CH.CCl_3$. *Bildung.* Aus Glykolsäure und Chloral bei 120 bis 130° (WALLACH, *A.* 193, 35). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Nicht ganz unzersetzt flüchtig.

Substitutionsprodukte der Glykolsäure. Bromglykolsäure siehe dibromessigsaures Silber.

Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Sulfochloressigsäurechlorid $CHCl\begin{matrix} \diagup SO_2Cl \\ \diagdown COCl \end{matrix}$ mit Zinn und Salzsäure (SIEMENS, *B.* 6, 659). Beim Eintragen von Chloressigsäure in eine concentrirte Lösung von (2 Mol.) KHS (CLAESSON, *A.* 187, 113); gleichzeitig entsteht viel thiodiglykolsaures Salz, weil das Thioglykolat mit dem Chloracetat in Wirkung tritt. $CH_2Cl.CO_2H + 2KHS = CH_2(SH).CO_2K + H_2S + KCl$ und $CH_2(SH).CO_2K + CH_2Cl.CO_2K = S(CH_2.CO_2K)_2 + KCl$. Trägt man daher umgekehrt KHS in Chlor-

essigsäure ein, so wird natürlich noch mehr Thiodiglykolat gebildet. — **Man concentrirt** die Lösung stark im Wasserbade, filtrirt das KCl ab und fällt die Beimengungen mit viel starkem Alkohol. — Thioglykolsäure entsteht ferner, neben Thiodiglykolsäure, beim Behandeln von Glyoxylsäure mit H_2S, in Gegenwart von Ag_2O (BÖTTINGER, *A.* 198, 215); beim Kochen von Thiohydantoïn mit Barytwasser:



$NH{:}CS\langle^{CH_2}_{NH.CO} + H_2O = CH_2(SH).CO_2H + CN.NH_2$ (ANDREASCH, *B.* 12, 1385).

Die freie Säure ist ein mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das sich bei raschem Erhitzen zersetzt. Zweibasische Säure. Die sauren Salze der Alkalien oder Erden enthalten das Metall in der CO_2H-Gruppe, jene der schweren Metalle im SH-Rest. — Versetzt man die Lösung der Säure (oder die angesäuerte Lösung eines Salzes) mit einem Tropfen Eisenchlorid (0,1 % Eisen enthaltend) und dann mit NH_3 bis zu alkalischer Reaktion, so entsteht eine dunkelrothe, ins Violette ziehende Färbung, die beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird (Reaktion auf Thioglykolsäure; sehr empfindliche Reaktion auf Eisen). Thiodiglykolsäure zeigt diese Reaktion nicht (ANDREASCH).

Salze: CLAESSON. — $CH_2(SH).CO_2K + H_2O$. Kleine Nadeln, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. — $(CH_2[SH].CO_2)_2Ba$. Gummiähnlich, in Alkohol unlöslich. — $CH_2\langle^{S}_{CO_2}\rangle Ba + 3H_2O$ (charakteristisch). *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit NH_3 und $BaCl_2$; aus der Säure und $Ba(OH)_2$. — In kaltem Wasser fast unlöslich. Wird durch CO_2 in $BaCO_3$ und $(CH_2[SH].CO_2)_2Ba$ zerlegt. — $Cd.C_2H_2SO_2$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Hg.(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $HgCl_2$. Lange Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser oder Alkohol (CL.; A.). Verbindet sich direkt mit Basen, außer mit Alkalien. — $Hg.(S.CH_2.CO_2)_2.Ba + Hg(S.CH_2.CO_2H)_2$. Mikroskopische Krystalle. Entsteht aus dem Quecksilbersalz und $BaCl_2$. — Ebenso $Hg_3(S.CH_2.CO_2)_6H_3.Al$, $Hg_2.(S.CH_2.CO_2)_4.H_2Mn$, $Hg(S.CH_2.CO_2)_2.Pb$. — $Hg.(S.CH_2.CO_2)_2.Hg$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Pb.C_2H_2SO_2$. Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Unlöslich in verdünnter Essigsäure. — $Bi(S.CH_2.CO_2H)_3$. Gelber Niederschlag. Schmilzt bei 30—35°. — $Cu_2(SCH_2.CO_2H)_2$. Weißer Niederschlag, löslich in Säuren und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung fällt $BaCl_2$ ein graues, amorphes Salz $Cu_2.(C_2H_2SO_2)_2Ba$. — $Ag.(S.CH_2.CO_2)Ag$. Entsteht als weißer, amorpher Niederschlag aus Thioglykolsäure oder ihrem Kaliumsalz und $AgNO_3$. — $Ag.SCH_2.CO_2.NH_4 + AgNO_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Senfölessigsäure mit überschüssigem $AgNO_3$. — Lange, feine Nadeln, im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich (CLAESSON, *B.* 10, 1354). — $Hg.(SCH_2.CO_2Ag)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen von $Hg(SCH_2.CO_2H)_2$ mit $AgNO_3$. Weiß, amorph.

Aethylester $CH_2(SH).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Thioglykolsäure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen H_2SO_4. — Höchst widerlich riechendes Oel, in Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in H_2S und Thiodiglykolsäureester $S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$ (CLAESSON). Giebt mit Natriumalkoholat einen amorphen Niederschlag $CH_2(SNa).CO_2.C_2H_5$ (?), welcher durch C_2H_5J in Aethylthioglykolsäureester übergeht. — Eine alkoholische Lösung des Esters giebt mit (alkoholischem) Sublimat einen Niederschlag $ClHgS.CH_2.CO_2C_2H_5$, der sich schwer in kochendem Alkohol löst und daraus in platten Nadeln krystallisirt. Der Niederschlag löst sich leicht in einer warmen alkoholischen Lösung von Thioglykolsäureester und giebt dann dünne, zolllange Krystalle von $Hg.(S.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$, die sich in kochendem Alkohol in jedem Verhältniss lösen. Schmelzp.: 56,5° (WISLICENUS, *A.* 146, 145).

Nach HEINTZ, (*A.* 136, 241) entsteht Thioglykolsäureester beim Destilliren von Rhodanessigsäureester mit P_2O_5. Derselbe riecht ätherisch, siedet bei 156—158°, löst sich etwas in Wasser und zerfällt beim Kochen mit Baryt im Alkohol und thioglykolsaures Baryum $[CH_2(SH).CO_2]_2Ba$.

Amid $CH_2(SH).CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiodiglykolsäureamid, beim Einleiten von H_2S in eine concentrirte alkoholische, mit etwas conc. NH_3 versetzte Lösung von Chloracetamid. Bleibt hierbei im Alkohol gelöst (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine, büschelförmig vereinigte Prismen.

Methylthioglykolsäureester $(SCH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Methylsulfid auf Jodessigsäureäthylester. $(CH_3)_2S + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = (SCH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$ (LETTS, COLLIE, *J.* 1878, 685).

Aethylthioglykolsäure $CH_2(SC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Chloressigester und Natriummercaptid entsteht der Ester der Aethylthioglykolsäure. Derselbe wird durch Baryt im zugeschmolzenen Rohr verseift (CLAESSON, *Bl.* 23, 444).

Die freie Säure ist ölig, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in

Wasser. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

$K(CH_2[SC_2H_5].CO_2)$. Zerfließliche Krystallkrusten. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen; Schmelzp.: 85°. — $Co.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine violettrothe Prismen; Schmelzp.: 90°. — $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90°. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $CH_2(S.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Oel; Siedep.: 187—189°. Spec. Gew. = 1,0469 bei 4°. — Beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 120° erhält man das krystallisirte Jodür $J.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Es giebt mit Ag_2O ein alkalisch reagirendes Produkt.

Amid $CH_2.(SC_2H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und NH_3. — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isoamylthioglykolsäure $CH_2(S.C_5H_{11}).CO_2H$ (CLAESSON, *Bl.* 23, 446). Oel.

Der **Aethylester** $CH_2(S.C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$ siedet bei 230°; spec. Gew. = 0,9797 bei 4°. Oelig.

Nitrosothioglykolsäure $C_2H_3NO_3S = (SH)CH(NO).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitrosothiohydantoïn mit überschüssigem Barytwasser. $CS\langle{NH.CH(NO) \atop NH.CO}\rangle + H_2O = (SH)CH(NO).CO_2H + CN.NH_2$ (MALY, ANDREASCH, *B.* 13, 601). — *Darstellung.* Man kocht 10—15 Minuten lang 1 Thl. Nitrosothiohydantoïn mit 6 Thln. krystallisirtem Barythydrat und 40—80 Thln. Wasser. Der hierbei entstehende Niederschlag von basisch-nitrosothioglykolsaurem Baryum ist in Wasser sehr schwer löslich, in Barytwasser unlöslich. Er wird bei 0° in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit NH_3 nicht völlig neutralisirt. Es scheidet sich dann das Salz $Ba.C_2HNO_3S$ aus.

Die freie Säure bildet undeutliche Krystalle. Sie löst sich äufserst leicht in Aether und verpufft beim Erhitzen. Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung der freien Säure eine blaue Färbung, in Lösungen der Salze eine dunkelviolette Färbung (empfindliche Reaktion). Nitrosothioglykolsäure ist sehr unbeständig: sie zersetzt sich in wässriger Lösung, nach 24stündigem Stehen, völlig in CO_2 und Rhodanwasserstoff. $C_2H_3NO_3S = CO_2 + CNHS + H_2O$. Die gleiche Zerlegung erleidet das Baryumsalz bei 120—140°.

$Ba.CHNO_3S + H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, unlöslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein voluminöser, gelblichweifser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure und in kochendem Wasser.

Aethylsulfonessigsäure $C_4H_8SO_4 = (C_2H_5).SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus äthylthioglykolsaurem Baryum und $KMnO_4$ (CLAESSON, *Bl.* 23, 447). — Man versetzt die Lösung mit $ZnSO_4$, verdampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstande das Zinksalz mit Aether aus. Durch Behandeln mit H_2S erhält man daraus die freie Säure als dicken Syrup. Die Salze lösen sich leicht in Wasser.

$KC_4H_7SO_4$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite, bläuliche Tafeln.

Der **Aethylester** $(C_2H_5).SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und äthylsulfinsaurem Natrium (CLAESSON, *J. p.* [2] 15, 223). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel.

Diglykolsäure $C_4H_6O_5 + H_2O = O\langle{CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO_2H} + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diäthylenalkohol (oder Triäthylenalkohol) mit Platinschwarz oder Salpetersäure (WÜRTZ, *Bl.* 1860, 194). — Beim Kochen von Chloressigsäure mit Aetzkalk (HEINTZ, *J.* 1861, 440), oder mit $Ba(HO)_2$, $Sr(HO)_2$, $Li(OH)$ (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 436). — Beim Kochen von Chloressigsäure mit Wasser und unlöslichen, zweisäurigen Basen (MgO, PbO) entstehen Glykolsäure und Diglykolsäure, mit $Sn(OH)_2$, $Al(HO)_3$ und ZnO nur Glykolsäure (SCHREIBER). — Beim Erhitzen von Glykolsäure auf 200—240° entsteht sehr wenig Diglykolsäure (HEINTZ). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. $CaCl_2$, 10 Thln. H_2O und überschüssigem Kalk 10 Stunden lang, filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit CO_2 und verdunstet zum Syrup. Durch den Zusatz von 3 Vol. Alkohol zum Rückstande werden glykolsaures und diglykolsaures Calcium gefällt. Beim Umkrystallisiren des Niederschlages aus heifsem Wasser krystallisirt zunächst diglykolsaures Salz (HEINTZ, *A.* 144, 91). — Man kocht Chloressigsäure 12 Stunden lang mit Wasser und überschüssigem Li(HO) (vielleicht ist Li_2CO_3 dazu verwendbar). Man fällt die eingedickte Lösung mit $Cu(NO_3)_2$ und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (SCHREIBER).

Die freie Säure (aus dem Bleisalz mit H_2S gewonnen) bildet rhombische Prismen. Schmelzp.: 148°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Destilliren zum Theil in Glykolsäure, Trioxymethylen, CO, CO_2 (HEINTZ, *A.* 128, 129). — Beim Erhitzen

mit rauchender HCl auf 120° entsteht Glykolsäure; beim Erhitzen mit HJ zunächst Glykolsäure und dann Essigsäure (HEINTZ, *A.* 130, 257). — Wird trocknes, diglykolsaures Calcium mit 6—8 Vol. H_2SO_4 auf 170—180° erhitzt, so entstehen CO und Trioxymethylen (HEINTZ, *A.* 138, 40). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure (WÜRTZ). Mit PCl_5 erhält man Chloressigsäurechlorid.

Von den Salzen der Alkalien krystallisiren die neutralen Salze schwer, lösen sich leicht in Wasser und nicht in Alkohol. Die sauren Salze der Alkalien krystallisiren leicht und sind in Wasser schwerer löslich.

Salze: SCHREIBER; HEINTZ, *J.* 1861, 441. — $(NH_4).C_4H_5O_5$. Monokline Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 3,26 Thle. Salz (HEINTZ, *J.* 1859, 363). — $Li_2.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. Löslich in 2,2 Thln. Wasser bei 18,5° (SCHREIBER). — $Na.C_4H_5O_5$. Kleine Tafeln (H.). — $K.C_4H_5O_5$. Rhombische Krystalle (H.). — $K.Na.C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Unlöslich in Alkohol (H.). — $Mg.C_4H_4O_5 + 3H_2O$ (H.). — $Ca.C_4H_4O_5 + 6H_2O$. Krystallisirt aus heißer Lösung mit $3H_2O$ (HEINTZ, *A.* 130, 267); krystallisirt mit $1H_2O$, $4H_2O$ und $5H_2O$ (MOHS, *Z.* 1866, 497). — $Sr.C_4H_4O_5 + H_2O$ (H.); hält $4H_2O$ (S.). — $Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$. Löslich in 600 Thln. siedendem Wasser (S.). — $Zn.C_4H_4O_5$. Blättchen, krystallisirt in der Kälte mit $3H_2O$ in schiefen, rhombischen Prismen (H.). — $Pb.C_4H_4O_5$. In Wasser schwer lösliche, mikroskopische Krystalle (H.). — $Cu.C_4H_4O_5$. Blauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser (H.). — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Weißer, körniger Niederschlag.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Beim Erhitzen von Chloressigester mit trockner Soda auf 180—200° (HEINTZ, *A.* 144, 95). — Aus glykolsaurem Natrium, Chloressigester und absolutem Alkohol bei 140°, neben viel Glykolsäureester (HEINTZ, *A.* 147, 200). Erhitzt man Chloressigester und Glykolsäureester auf 200—210°, so bildet sich C_2H_5Cl und ein Ester $CH_2(OH).CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (?), der mit Aetzkalk nur Glykolsäure liefert. — Siedet bei 240° unter einiger Zersetzung. Schwerer als Wasser. Löst sich in kochendem Wasser. Wird durch Basen in Alkohol und Diglykolsäure zerlegt. Der destillirte Ester färbt sich mit alkoholischem NH_3 roth (charakteristisch).

Amid $C_4H_8N_2O_3 = C_4H_4O_3.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem (nicht destillirtem) Ester und alkoholischem NH_3 in der Kälte (HEINTZ, *A.* 144, 103). — Rhombische Prismen; löst sich sehr leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Diglykolsäureimid. Geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° in Diglykolaminsäure über. Alkalien spalten leicht in NH_3 und Diglykolsäure. Bildet mit HCl eine unbeständige Verbindung, welche durch Wasser in NH_4Cl und Diglykolsäure zerfällt.

Imid $C_4H_5NO_3 = O.(CH_2.CO)_2.NH$. *Bildung.* Bei der Destillation von saurem diglykolsaurem Ammoniak (HEINTZ, *A.* 128, 134; WÜRTZ, *J.* 1863, 362). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 142°; löslich in 57 Thln. Wasser bei 14°. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geht durch warmes Barytwasser in Diglykolaminsäure, durch concentrirtes Kali aber sofort in Diglykolsäure über. Verbindet sich nicht mit HCl. — $Ag.C_4H_4NO_3$. *Bildung:* Aus Diglykolimid, $AgNO_3$ und NH_3. — Krystallblätter.

Diglykolaminsäure $O\langle^{CH_2.CO.NH_2}_{CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diglykolsäureamid mit Wasser auf 100°. — *Darstellung.* Man trägt Diglykolamid in eine warme, concentrirte Lösung der äquivalenten Menge Baryt ein, fällt mit CO_2 und verdunstet das Filtrat bei sehr gelinder Wärme. Man entzieht dem Rückstande durch kochenden Alkohol diglykolaminsaures Ammoniak und Diglykolamid. Den Rest löst man in Wasser und fällt mit Alkohol diglykolaminsaures Baryum (HEINTZ, *A.* 128, 140).

Die freie Säure bildet rhombische Prismen. Sie ist in Wasser und Alkohol nicht ganz leicht löslich. Schmelzp.: 135°. Wird beim Kochen mit Aetzkalk gespalten.

$Ba(C_4H_6NO_4)_2 + H_2O$. Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thiodiglykolsäure $S(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von chloressigsaurem Ammoniak in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols mit einer alkoholischen Lösung von $(NH_4)_2S$ (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — *Darstellung.* Man kocht chloressigsaures Calcium 8 Stunden lang mit überschüssigem $Ca(SH)_2$ (durch Sättigen von Kalkmilch mit H_2S bereitet), unter Einleiten eines schwachen H_2S-Stromes. Man fällt mit CO_2 und reinigt das Calciumsalz durch Auflösen in heißem, starken Alkohol (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 472). Um die Säure zu gewinnen, fällt man das rohe Ammoniaksalz mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit H_2S. — Man kocht die Lösung von (2 Mol.) chloressigsaurem Kali mit (1 Mol.) K_2S, entfernt das meiste KCl durch Eindampfen und fällt endlich mit Bleiacetat (ANDREASCH, *B.* 12, 1390).

Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 129°. Löslich in 2,37 Thln. Wasser bei 18°. Leicht

löslich in Alkohol. Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Oxalsäure. Wird von HJ, im Rohr, zu Essigsäure reducirt (SCHULZE, *Z.* 1866, 184). — Zersetzt sich beim Erhitzen.

Salze: SCHULZE, *Z.* 1865, 77. — Das neutrale Ammoniaksalz bildet zerfließliche Prismen, die aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt werden. — Das saure Ammoniaksalz bildet oktaëdrische Krystalle. — $K_2.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Zerfließliche Prismen, unlöslich in Alkohol. — $K.C_4H_5SO_4$. In Wasser viel schwerer löslich, als das neutrale Salz. — $Ca.C_4H_4SO_4$. Krystalle, löslich in 48,6 Thln. Wasser bei 21° (SCHREIBER). — $Ba.C_4H_4SO_4$. Krusten, ziemlich schwer löslich. — $Ba.C_4H_4SO_4 + 5H_2O$ (SCHULZE, *Z.* 1866, 184). — $Zn.C_4H_4SO_4 + 4H_2O$. Rhombische Tafeln, schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_4H_4SO_4$. Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen. — $Pb.C_4H_4SO_4 + PbO$. Krystallinisch. — $Cu.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (S., *Z.* 1866, 184). — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Flockiger, fein krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4SO_4$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (SCHULZE). — Aus Chloressigester und alkoholischem KHS (WISLICENUS, *A.* 146, 153). — Siedep.: 267—268° (cor.). Es gelang HEINTZ (*A.* 140, 226) nicht, in dem Ester den Schwefel gegen Sauerstoff auszutauschen.

Amid $C_4H_8N_2SO_2 = C_4H_4SO_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureamid und $(NH_4)_2S$, in alkoholischer Lösung (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine Krystalle, wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Entwickelt mit Natron oder Baryt erst beim Kochen Ammoniak.

Imid $C_4H_5NSO_2 = S.(CH_2.CO)_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem thioglykolsaurem Ammoniak auf 180—200° (SCHULZE, *Z.* 1866, 182). — Dünne Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 128°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird von Barytwasser, in der Kälte in Thiodiglykolaminsäure, beim Kochen in Thiodiglykolsäure übergeführt. Sublimirt unzersetzt. — $Ag.C_4H_4NSO_2$. Flockiger Niederschlag, löslich in NH_3.

Thiodiglykolaminsäure $C_4H_7NSO_3 = S\begin{cases}CH_2.CO.NH_2\\CH_2.CO.OH\end{cases}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem thioglykolsaurem Ammoniak auf 145°. — Aus dem Imid durch Versetzen mit einer warmen, concentrirten Lösung der äquivalenten Menge Baryt (SCHULZE, *Z.* 1866, 183). — Prismen. Schmelzp.: 125°. Geht bei stärkerem Erhitzen in das Imid über. Ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heißem.

$Ca(C_4H_6NSO_3)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba(C_4H_6NSO_3) + H_2O$. Nädelchen, in Wasser sehr leicht löslich; wird daraus durch Alkohol gefällt. — $Ag.C_4H_6NSO_3$. Krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln. — Das Baryumsalz wird durch Bleizucker und essigsaures Kupfer nicht gefällt.

Selendiglykolsäure $Se(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht aus chloressigsaurem Ammoniak und $(NH_4)_2Se$, in alkoholischer Lösung (SCHULZE, ULRICH, *B.* 8, 773).

Die freie Säure krystallisirt in großen, monoklinen Tafeln (ARZRUNI, *J.* 1877, 694). Ihr Ammoniaksalz ist in Alkohol unlöslich; das Kupfersalz ist ein blaugrüner, krystallinischer Niederschlag.

Das **Amid** wird aus Chloracetamid und alkoholischem $(NH_4)_2Se$ erhalten. — Glänzende Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

2. Oxypropionsäuren (Milchsäuren) $C_3H_6O_3$.

Theoretisch sind nur zwei isomere Säuren $C_3H_6O_3$ möglich: $CH_3.CH(OH).CO_2H$-α-Oxypropionsäure, Aethylidenmilchsäure und $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$-β-Oxypropionsäure, Aethylenmilchsäure. Es existiren aber 4 Säuren $C_3H_6O_3$: optisch-aktive und optisch-inaktive Aethylidenmilchsäure, Aethylenmilchsäure und Hydrakrylsäure.

1. **α-Oxypropionsäure** (gewöhnliche, inaktive Aethylidenmilchsäure). *Vorkommen.* Im Opium (SMITH, *J.* 1865, 633; BUCHANAN, *B.* 3, 182). — *Bildung.* Bei der „Milchsäuregährung" von Milch-, Rohr-, Traubenzucker, daher auch im Sauerkraute, im Magensafte u. s. w. — Aus Alanin und salpetriger Säure (STRECKER, *A.* 75, 27 u. 42). — Bei der Oxydation von Propylenglykol (WÜRTZ, *A.* 105, 206; 107, 192). — Durch Kochen von α-Chlorpropionsäure (oder α-Brompropionsäure) (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 285) mit Alkalien (WÜRTZ). — Bei der Reduktion von Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ mit Natriumamalgam, HJ (WISLICENUS, *A.* 126, 227), oder mit Zink (DEBUS, *A.* 127, 332). — Aus Aldehydchloräthyl mit KCy bei 100° und Zerlegen des Produktes mit Aetzkali oder beim Stehenlassen eines Gemenges von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 128, 13 u. 22). — Beim Erhitzen von Dichloraceton mit 20 Vol.

Wasser auf 200° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 159, 247). — Beim Kochen von Traubenzucker mit Natronlauge (HOPPE-SEYLER, *B.* 4, 346). — Beim Schmelzen von Glycerin mit Aetzkali (HERTER, *B.* 11, 1167). — *Darstellung.* Die Milchsäuregährung des Zuckers geht nur in einer neutralen Lösung vor sich. Daher setzt man dem gährenden Gemisch Kreide oder Zinkweiſs zu. 6 Thle. Rohrzucker werden mit $^1/_{144}$ Thl. Weinsäure in 35 Thln. siedendem Wasser gelöst. Nach 2 Tagen fügt man $^1/_{18}$ Thl. faulen Handkäse, 8 Thle. saure Milch und $2^1/_2$ Thle. Zinkweiſs hinzu. Die Mischung bleibt 8—10 Tage lang unter häufigem Umrühren bei 40—45° stehen. Dann wird alles zum Kochen erhitzt, filtrirt und das ausgeschiedene Zinksalz aus Wasser umkrystallisirt. Man zerlegt es durch H_2S und trennt die freie Milchsäure vom beigemengten Mannit durch Ausschütteln mit Aether (BENSCH, *A.* 61, 174; LAUTEMANN, *A.* 113, 242). — Man mengt: 3 Thle. Milchzucker mit $^1/_2$—$^3/_4$ Thl. kleberreichem Mehl, 1—2 Esslöffel voll Bierhefe, 6 Thln. krystallisirter Soda und 36 Thln. Wasser. Ist die Gährung im Gange, so wird Rohrzucker nachgegeben (HARZ, *J.* 1871, 561). — Vgl. Darstellung der Buttersäure (S. 197).

Syrup; spec. Gew. = 1,2485 bei 15° (gegen Wasser von 4°) (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Mischt sich mit Alkohol und Wasser. Löst sich wenig in Aether. Erstarrt nicht bei — 24°. Zerfällt beim Destilliren in H_2O, Laktid, Aldehyd, CO und CO_2. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 130° entstehen Aldehyd und Ameisensäure: $C_3H_6O_3 = C_2H_4O + CH_2O_2$ (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und CO_2 (DOSSIOS; CHAPMAN; SMITH); mit Braunstein (oder PbO_2) und H_2SO_4 erhält man Aldehyd und CO_2 (LIEBIG); mit Braunstein und HCl: Aldehyd und Chloral (STÄDELER, *A.* 69, 333). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Bei der Elektrolyse von concentrirter Kaliumlaktatlösung werden Aldehyd und CO_2 gebildet (KOLBE, *A.* 113, 244). Von HJ wird Milchsäure zu Propionsäure reducirt (LAUTEMANN, *A.* 113, 217). Verbindet sich mit conc. HBr zu α-Brompropionsäure (KEKULÉ, *A.* 130, 16). — Brom wirkt bei 100° völlig zerstörend ein (BEILSTEIN, *A.* 120, 227). Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Milchsäurelösung entsteht tribrombrenztraubensaures Aethyl (WICHELHAUS, *A.* 143, 10; KLIMENKO, *Ж.* 8, 125). — Bei raschem Erhitzen von Calciumlaktat mit überschüssigem Natronkalk werden Essigsäure und daneben Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure und feste Fettsäuren gebildet. Erhitzt man Calciumlaktat mit (3 Thln.) KHO auf 280°, so entstehen Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, wenig Buttersäure und feste Fettsäuren (HOPPE, *H.* 3, 352). — Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Methylendisulfonsäure gebildet (STRECKER, *A.* 118, 290). — PCl_5 und Calciumlaktat liefern α-Chlorpropionsäurechlorid (WÜRTZ, *A.* 107, 195). — Milchsaurer Kalk geht, mit faulem Käse in Berührung, in Calciumbutyrat über; zugleich entweichen Wasserstoff und Kohlensäure (vgl. PASTEUR, *J.* 1862, 477). Bei Gegenwart von Spaltpilzen entstehen Propionsäure (FITZ, *B.* 11, 1898; *B.* 12, 479; STRECKER, *A.* 92, 80), Essigsäure und zuweilen Normalvaleriansäure (FITZ, *B.* 13, 1309). Auch bei der Gährung von Calciumlaktat durch das PASTEUR'sche Buttersäureferment erhält man Buttersäure, Propionsäure, Normalvaleriansäure und etwas Aethylalkohol (FITZ, *B.* 13, 1310).

Salze: ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* 63, 88; BRÜNING, *A.* 104, 192. — Das Ammoniaksalz ist unkrystallisirbar und verliert in der Wärme NH_3. — $Na.C_3H_5O_3$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt. Amorph, zerfliefslich. — Trägt man in das geschmolzene Salz (bei 130—150°) Natrium ein, so entsteht das zweibasische Salz $C_3H_4Na_2O_3$, eine zerfliefsliche Masse, löslich in absolutem Alkohol, welche durch Wasser in NaOH und $CH_3.CH(OH).CO_2Na$ zerfällt (WISLICENUS, *A.* 125, 49). — $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Löslich in 28 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in Weingeist. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystallkörner, löslich in 9,5 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältnis in kochendem. Unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Bei 250—270° verliert das trockne Calciumlaktat 1 Mol. H_2O und geht in $Ca.C_6H_8O_5 = O\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO_2\\CH_2.CO_2\end{matrix}\right\rangle Ca$ (= dilaktylsaures Salz?) über, das in Alkohol viel schwerer löslich ist als Calciumlaktat (FRIEDEL, WÜRTZ, *A. ch.* [3] 63, 114). Bei der trocknen Destillation von Calciumlaktat entstehen Akrylsäure, Phenol u. a. (CLAUS, *A.* 136, 287). — $Ca(C_3H_5O_3)_2.K.C_3H_5O_3$. (Monokline?) Oktaëder. Aus der Lösung in warmem Wasser krystallisirt Calciumlaktat (STRECKER, *A.* 91, 352). — $Ca(C_3H_5O_3)_2.Na(C_3H_5O_3) + 2H_2O$. Körner (STRECKER). — $Cl.Ca(C_3H_5O_3) + 3H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist (E., M.). — Doppelsalz mit Calciumformiat $CHO_2.Ca.C_3H_5O_3 + CaCl_2 + 10H_2O$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BÖTTINGER, *A.* 188, 329). — $Sr.(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Körner. — $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3$. Krystalle. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krusten rhombischer Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 405); 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 58,7 Thln. Wasser bei 8° (BUFF, *A.* 140, 160); in 55,97 Thln. bei 10° (WISLICENUS, *A.* 126, 228); in 53 Thln. bei 15° (STRECKER, *A.* 105, 316); in 6 Thln. kochendem Wasser; fast unlöslich in Alkohol.

Geht beim Behandeln mit Alkohol zum Theil in das amorphe Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ über, das an der Luft zerfließt und wieder das krystallisirte Salz (mit $3H_2O$) bildet (KLIMENKO, Ж. 12, 98). — $Zn(C_3H_5O_3)_2.2Na(C_3H_5O_3) + 2H_2O$ (STRECKER). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2NH_3$. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3NH_3$ (LÜTSCHAK, *B.* 5, 30). — $Cd.(C_3H_5O_3)_2$. Löslich in 10 Thln. kaltem und in 8 Thln. kochendem Wasser (E., M.). — $Hg_2.(C_3H_5O_3)_2$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (BRÜNING); wird durch Kochen von wässriger Milchsäure mit HgO erhalten, wobei Aldehyd entweicht. Durch Versetzen von Natriumlaktat mit $Hg_2(NO_3)$ erhielten E. und M. rothe Krystalle $Hg_2.(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$, schwer löslich in Wasser. — $Sn.C_3H_4O_3$. Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser. Wird durch Fällen von $Na.C_3H_5O_3$ mit $SnCl_2$ erhalten. — $Pb(C_3H_5O_3)_2$. Gummi, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_3H_4O_3$ (MOLDENHAUER, *A.* 131, 333). — $C_3H_5O_3.Bi.C_3H_4O_3$. Körnige Krystalle (ENGELHARDT, *A.* 65, 367; BRÜNING). — $(UrO).C_3H_5O_3$. Hellgelbe, leicht lösliche Krusten. — $Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle. — $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln; Löslich in 48 Thln. Wasser bei 10° und in 12 Thln. kochendem. Unlöslich in starkem Alkohol. — *Darstellung:* Man löst Eisenfeilspäne in Milchsäure oder giebt dem Milchsäuregemisch während der Gährung Eisenfeile zu. — Man versetzt das Baryumsalz mit $FeSO_4$ und fällt das Filtrat mit Alkohol. — $Co(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Cu(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (SCHABUS). Löslich in 6 Thln. kaltem, und in 2,2 Thln. kochendem Wasser, in 115 Thln. kaltem, in 26 Thln. kochendem Alkohol. Zerfällt bei 200—210° in CO_2, Aldehyd und Laktid (ENGELHARDT, *A.* 70, 249). — $Cu.C_3H_4O_3$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_5O_3 + H_2O$. Nadeln; löslich in 20 Thln. kaltem Wasser. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem. Schmilzt bei 100°. Hält $^1/_2H_2O$ (KLIMENKO, Ж. 12, 97). — Die freie Milchsäure, sowie ihr Zink- und Eisensalz werden in der Medicin benutzt.

Die Ester werden durch Wasser sofort zersetzt. Sie verbinden sich mit Chlorcalcium (SCHREINER, *A.* 197, 12).

Methylester $CH_3.C_3H_5O_3$. Siedep.: 144,8 (i. D. bei 760 mm). Spec. Gew. = 1,1180 bei 0; = 1,0898 bei 19°; = 1,0280 bei 80°; = 1,0176 bei 90° (SCHREINER).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_5O_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumlaktat mit ätherschwefelsaurem Kalium (STRECKER, *A.* 91, 355); aus Milchsäure, die vorher auf 140 bis 150° erhitzt wurde (BRÜGGEN, *A.* 148, 227), und absolutem Alkohol bei 170° (FRIEDEL, WÜRTZ, *A. ch.* [3] 63, 102). — *Darstellung:* Man leitet den Dampf von absolutem Alkohol in auf 170—180° erhitzte Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 125, 58). — Flüssig; Siedep.: 154,5° (i. D. bei 760 mm). Spec. Gew. = 1,0546 bei 0°; = 1,0308 bei 19°; = 0,9854 bei 60°; = 0,9531 bei 91° (SCHREINER). Mit Wasser mischbar.

$4(C_2H_5.C_3H_5O_3) + CaCl_2$. Krystallkörner. Beim Erhitzen entweicht Milchsäureester (STRECKER).

Chloral verbindet sich mit Milchsäureester zu $CCl_3.CH(OH)O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (?), einer zähen Flüssigkeit, welche mit PCl_5 ein nicht flüchtiges Oel Tetrachloräthylmilchsäure-Aethylester $CCl_3.CHCl.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (spec. Gew. = 1,42 bei 11°) liefert (HENRY, *J.* 1874, 511).

Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5 = CH_3.CH(OH).CO_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Milchsäure auf 130—140° (PELOUZE, *A.* 63, 112), und auch schon beim Stehen in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 164, 181). Aus Kaliumlaktat und α-Brompropionsäure bei 100—120° (BRÜGGEN, *Z.* 1869, 338). — Blassgelbe, amorphe Masse, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Einbasische Säure, deren Salze höchst unbeständig sind. Geht mit Alkalien in Berührung sofort in Milchsäure über. Ammoniakgas, in die ätherische Lösung geleitet, giebt einen Niederschlag von Ammoniumlaktat, während Laktamid $C_3H_5O_2.NH_2$ in Lösung bleibt (WISLICENUS, *A.* 133, 257).

Laktid $(C_3H_4O_2)_2 = CH_3\left\langle\begin{matrix}CO.O.CH.CH_3\\CH.O.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der Destillation von Milchsäure. — *Darstellung.* Man leitet anhaltend trockne Luft durch auf 150° erhitzte Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 167, 318). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 124,5° (WISLICENUS); Siedep.: 255° bei 757 mm (HENRY, *B.* 7, 755). Dampfdichte: 4,81 (ber. = 4,96). In kaltem Wasser kaum löslich, geht, lange mit Wasser in Berührung, in Milchsäure über. — Trocknes Ammoniakgas erzeugt Laktamid.

Laktamid $CH_3.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Milchsäureester und Ammoniakgas (BRÜNING, *A.* 104, 197); beim Sättigen von Laktid (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 108) oder Milchsäureanhydrid (WISLICENUS) mit Ammoniakgas. — Strahlig-krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzp.: 74°. Nimmt keine Metalloxyde auf.

Laktäthylamid $CH_3.CH(OH).CO.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Aus Laktid und wasserfreiem Aethylamin (WÜRTZ, FRIFDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 48°; siedet unzersetzt bei 260°.

Laktimid $CH_3.CH\langle{}^{NH}_{CO}$ s. S. 295.

Milchsäurenitril (Blausäurealdehyd) $CH_3.OH(OH).CN$. *Darstellung.* Gleiche Volume Aldehyd und wasserfreier Blausäure bleiben 10—12 Tage bei 20—30° stehen (SIMPSON, GAUTIER, *Z.* 1867, 660). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 182—184°. Bleibt bei — 21° flüssig. In Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Kalilauge spaltet in Blausäure und Aldehyd (resp. Aldehydharz). Zerfällt mit conc. Salzsäure in Salmiak und Milchsäure.

Methylmilchsäure $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure $CH_3.CH(OCH_3).CO_2CH_3$ entsteht aus Dinatriumlaktat $Na_2.C_3H_4O_3$ und CH_3J (WISLICENUS, *A.* 125, 53), neben dem Na-Salze $CH_3.CH(OCH_3).CO_2.Na$. — Der Aethylester entsteht aus α-Brompropionsäureester und $C_2H_5.ONa$ (SCHREINER, *A.* 197, 13). — Das Silbersalz $Ag.C_4H_7O_3$ ist amorph, leicht löslich in Wasser. — Die freie Säure bildet einen Syrup, der sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_3$. Siedep.: 135,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9906 bei 0°; = 0,9765 bei 18°; = 0,9280 bei 66°; = 0,8002 bei 94° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Aethylmilchsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus α-Chlorpropionsäureester und Natriumalkoholat (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 59, 174). Das Natriumsalz entsteht aus Jodoform und Natriumalkoholat, neben CH_2J_2 und Akrylsäure. (BUTLEROW, *A.* 114, 204; 118, 325). — Aethylmilchsäure ist flüssig, siedet nicht ganz unzersetzt bei 195—198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch $CaCl_2$ u. s. w. ölig abgeschieden. Zerfällt mit conc. HJ bei 100° in C_2H_5J und Milchsäure, resp. Propionsäure.

Salze: BUTLEROW, *A.* 114, 207; MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 12, 454. — $Ca.C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Flache Prismen oder kugelförmige Aggregate. Ist bei 100° wasserfrei; leicht löslich in Wasser. — Das Zinksalz ist gummiartig. — AgĀ (charakteristisches Salz). Sehr feine seideglänzende Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. *Bildung.* Aus Milchsäureester durch Behandeln mit Kalium und C_2H_5J (WÜRTZ, FRIEDEL). — Flüssig. Siedep.: 155° (i. D. bei 760 mm). Spec. Gew. = 0,9498 bei 0°; = 0,9326 bei 19°; = 0,8862 bei 64°; = 0,7804 bei 94° (SCHREINER, *A.* 197, 21). Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Alkohol und äthylmilchsaures Salz.

Amid $CH_3.OH(OC_2H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und alkoholischem Ammoniak (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 59, 174). — Blätter; Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 219°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kali in NH_3 und Aethylmilchsäure gespalten.

Salpetermilchsäure (Nitromilchsäure) $C_3H_5NO_5 = CH_3.CH(O.NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Lösen von Milchsäure in einem Gemisch von conc. HNO_3 und H_2SO_4 und Fällen mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,35 bei 13°. In Wasser wenig löslich, sehr leicht in Aether. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Blausäure und Oxalsäure (HENRY, *B.* 12, 1837). $C_3H_5NO_5 = HCN + C_2H_2O_4 + H_2O$.

Aethylester $CH_3.CH(NO_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureester und Salpeterschwefelsäure (HENRY). — Flüssig; siedet unzersetzt bei 178°. Spec. Gew. = 1,1534 bei 13°.

Acetylmilchsäure $CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Aethylesters mit dem doppelten Volumen Wasser 2—3 Stunden lang auf 150° (WISLICENUS, *A.* 125, 60). — Syrup, sehr leicht löslich in Wasser. Kann nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden. Zerfällt, anhaltend mit Wasser gekocht, schneller beim Behandeln mit Basen, in Essigsäure und Milchsäure. Die Salze zersetzen sich sehr leicht.

$Ba(C_5H_7O_4)_2 + 4H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Gummiartig; sehr leicht löslich in Wasser. — ZnĀ₂. Gummiartig; zerfällt in wässriger Lösung sehr leicht in milchsaures und essigsaures Zink.

Aethylester $CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureäthylester und Chloracetyl (WISLICENUS). — Flüssig. Siedep.: 177° bei 733 mm. Spec. Gew. = 1,0458 bei 17°. Mit Wasser nicht mischbar.

Butyrylmilchsäureester $C_9H_{16}O_4 = CH_3.CH(C_4H_7O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester und Kaliumbutyrat in alkoholischer Lösung (WÜRTZ, *A.* 112, 235). — Siedep.: 208°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

Milchsäuretrichloräthylidenester $C_5H_5Cl_3O_3$ = $CH_3.\overset{CO.O}{\dot{C}H.\dot{O}}.CH.CCl_3$. *Bildung.* Aus Milchsäure und wasserfreiem Chloral bei 150—160° (WALLACH, *A.* 193, 36). — *Darstellung.* Aequivalente Mengen Milchsäure und Chloralhydrat werden durch Erwärmen gemischt und ein dem Chloral gleiches Gewicht an conc. H_2SO_4 zugesetzt. Man fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 117, 239). — Krystalle. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 222—224°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Milchsäuretribromäthylidenester $C_5H_5Br_3O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Milchsäure (KLIMENKO, *J. pr.* [2] 13, 98); aus Bromal und Milchsäure bei 100° (KLIMENKO, *B.* 9, 968). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, aus Aether in rhombischen Säulen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Schmelzp.: 95—97°. Beim Behandeln mit Kalilauge tritt Bromoform auf.

Milchsäurebutyrchloralid $C_7H_9Cl_3O_3$ = $CH_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Aus Milchsäure und Butyrchloral (WALLACH, *A.* 193, 47). — Mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei 260—262°.

β-Chlormilchsäure $C_3H_5ClO_3$ = $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus der Verbindung von Chloraldehyd mit Cyanaldehyd beim Behandeln mit HCl (GLINSKY, *Z.* 1870, 515). Durch Addition von HCl an Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (MELIKOW, *B.* 13, 271) oder von HClO an Akrylsäure (MELIKOW, *B.* 12, 2227; 13, 2154). — Bei der Oxydation von Epichlorhydrin $O\langle{}^{CH_2}_{CH}\rangle CH_2Cl$ (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 193) oder von Monochlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 458) mit Salpetersäure. — Unregelmäfsige Blättchen. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — Geht beim Behandeln mit alkoholischem Natron in Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ über. — Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100° (MELIKOW).

Das Zinksalz krystallisirt mit 3 und $3^1/_2H_2O$. — $Ag.C_3H_4ClO_3$. Krystallbüschel. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in AgCl, CO_2 und Aldehyd.

Dichlormilchsäure $C_3H_4Cl_2O_3$ = $CHCl_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Dichloraldehyd, HCy und Salzsäure (GRIMAUX, ADAM, *B.* 10, 903). — *Darstellung.* Das Gemenge von Dichloraldehyd und Blausäure bleibt 15 Stunden kalt stehen, dann erhitzt man es 8 Stunden lang im Wasserbade, giebt hierauf das doppelte Volumen Salzsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Die Flüssigkeit wird nun im Vacuum destillirt und der Rückstand durch alkoholfreien Aether ausgezogen (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 29). — Zerfliefsliche Tafeln. Schmelzp.: 76,5—77°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die Salze zersetzen sich leicht unter Bildung von Chloriden.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4ClO_3$. Siedep.: 219—221°. Der Ester entsteht auch bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Trichlormilchsäureester (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 88). Nach RUDNEW (*Ж.* 7, 162) siedet der so dargestellte Ester bei 205—206° unter starker Zersetzung. Siedep.: 219—222° (GRIMAUX, ADAM).

Trichlormilchsäure $C_3H_3Cl_3O_3$ = $CCl_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von Blausäure-Chloral mit conc. Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 79). — Prismen. Schmelzp.: 105—110°. Löst sich in Aether. Wird durch Alkalien in Chloral und Ameisensäure gespalten. Die Salze können nur in der Kälte bereitet werden.

$NH_4.C_3H_2Cl_3O_3$. Krystallrinden. — $K.C_3H_2Cl_3O_3$. Prismen.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2Cl_3O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloralid mit Alkohol im Rohr (WALLACH, *A.* 193, 8). — *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (P., B.). — Tafeln. Schmelzp.: 66—67°. Siedep.: 233—237°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter kalter Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1940). Wird in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure zu Chlorakrylsäureester und Dichlormilchsäureester reducirt (PINNER, BISCHOFF). Nach RUDNEW erhält man Chlor- und Dichlormilchsäureester.

Amid $CCl_3.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Eine Lösung von Blausäurechloral in Eisessig wird nach und nach mit conc. H_2SO_4 vermischt und nach einigen Tagen mit Wasser gefällt. Das Amid wird mit Aether ausgezogen (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1061). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, schwerer in Benzol.

Nitril $CCl_3.CH(OH).CN$ — s. Blausäure-Chloral.

Acetyltrichlormilchsäure $CCl_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von

Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1061). — Krystallisirt gut aus Benzol. Schmelzp.: 65°.

Amid $CCl_3.CH.(C_2H_3O_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Die Lösung von Chloral-Cyanacetyl (S. 266) in möglichst wenig Eisessig wird allmählich mit der dreifachen Menge conc. H_2SO_4 und nach einigen Tagen mit Wasser versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1060). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chloralid (Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenester) $C_5H_2Cl_6O_3 = CCl_3.\overline{CH.CO_2.CH}.CCl_3$ (mit O-Brücke). *Bildung.* Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Chloral (STÄDELER, *A.* 61, 104). $3C_2HCl_3O = C_5H_2Cl_6O_3 + CHCl_3$ und $CHCl_3 + H_2S_2O_7 = CO + HCl + 2SO_3HCl$ (GRABOWSKY). Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure mit wasserfreiem Chloral auf 150—160° (WALLACH, *A.* 193, 1). (Trichlormilchsäure verbindet sich nicht mit Acet-, Valer- oder Benzaldehyd). — *Darstellung.* Man erwärmt wasserfreies Chloral mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, bis SO_2 auftritt (KEKULÉ, *A.* 105, 293). Man kocht 1 Thl. rauchende Schwefelsäure mit 3 Thln. Choral, bis die Temperatur auf 105° steigt (GRABOWSKY, *B.* 8, 1433). — Chloralhydrat wird mit dem 3fachen Volumen eines auf das spec. Gew. = 1,84 — 1,85 gebrachten Gemenges von englischer und fester rauchender Schwefelsäure übergossen und schwach erwärmt, bis das Chloral eben zu destilliren beginnt. Dann entfernt man die Flamme, schüttelt das Gemenge, und sobald die Temperatur desselben auf 80° gesunken ist, erhitzt man wieder bis gegen 100°. Dies wird so oft wiederholt, bis sich ölige Tropfen (im Kolbenhalse) bemerklich machen. Dann lässt man erkalten, giefst in kaltes Wasser und krystallisirt aus Aether um (WALLACH). — Krystallisirt aus absolutem Aether in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 114—115°; Siedep.: 272—273° (WALLACH). Dampfdichte = 11,30 bei 300° (ber. = 11,15) (GRABOWSKY). Unlöslich in Wasser, leicht in Aether, wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Chloroform und Ameisensäure. — Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140—150° entstehen Chloralalkoholat und Trichlormilchsäureester. Von Zink und Salzsäure wird es in alkoholischer Lösung zu Dichlorakrylsäure und Aldehyd reducirt (WALLACH).

Trichlormilchsäure-Tribromäthylidenester $C_5H_2Br_3Cl_3O_3 = CCl_3.CH.\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.CBr_3$ (WALLACH, *A.* 193, 53). *Bildung.* Aus Trichlormilchsäure und Bromal. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149—150.°

Trichlormilchsäure-Butyrchloralid $C_7H_6Cl_6O_3 = CCl_3.CH.\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Aus Trichlormilchsäure und Butyrchloral bei 125—130° (WALLACH, *A.* 193, 47). — Prismen. Schmelzp.: 106—107°.

β-Brommilchsäure $C_3H_5BrO_3 = CH_2Br.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Addition von HBr an Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (MELIKOW, *B.* 13, 958). — Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89—90°. In allen Verhältnissen löslich in Wasser und Aether.

Dibrommilchsäure $C_3H_4Br_2O_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Akroleïnbromid $(C_3H_4O).Br_2$ mit verdünnter HNO_3 in der Kälte, neben einer flüssigen, in CS_2 löslichen Säure (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1101). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Unlöslich in CS_2, leicht löslich in Wasser.

Isomere Dibrommilchsäure aus Brenztraubensäure und Brom s. Brenztraubensäure.

Tribrommilchsäure $C_3H_3Br_3O_3$. *Bildung.* Aus Bromal, Blausäure und Salzsäure (PINNER, *B.* 7, 1501). — Darstellung siehe WALLACH, *A.* 193, 50. — Krystalle. Schmelzp.: 141—143°. Sehr löslich in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2Br_3O_3$. Prismen. Schmelzp.: 44—46° (W.).

Trichloräthylidenester $C_5H_2Cl_3Br_3O_3 = CBr_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle C_2HCl_3$. *Bildung.* Aus Tribrommilchsäure und Choral (WALLACH). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 132—135°. Wird von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu β-Monobromakrylsäure reducirt.

Bromalid, Tribrommilchsäure-Tribromäthylidenester $C_5H_2Br_6O_3$. *Bildung.* Aus Bromal und rauchender Schwefelsäure; aus Tribrommilchsäure und Bromal (WALLACH, *A.* 193, 52). — Monokline Krystalle. Unlöslich in Wasser, wird durch Alkohol rasch zersetzt.

Jodmilchsäure $C_3H_5JO_3$. *Bildung.* Aus Chlormilchsäure und KJ bei 50° (GLINSKY, *B.* 6, 1257). — Schmelzp.: 84—85°. — Das Zinksalz krystallisirt in Tafeln.

Amidomilchsäure $C_3H_7NO_3$. *Bildung.* Aus α-Chlormilchsäureäthylester und Am-

moniak bei 120° (MELIKOW, *B.* 12, 2227); aus Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (und daher auch aus β-Chlormilchsäure) und conc. wässrigem Ammoniak bei 120° (MELIKOW, *B.* 13, 958, 1266; ERLENMEYER, *B.* 13, 1077). — Lange dünne Prismen. 1 Thl. löst sich in 65,35 Thln. Wasser von 20°. Das blaue Kupfersalz krystallisirt in Nadeln. — Identisch mit Serin (?).

Thiomilchsäure $C_3H_6SO_2 = CH_3.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-chlorpropionsaurem Natrium und KHS bei 100° (SCHACHT, *A.* 129, 1); bei längerem Stehen einer mit H_2S übersättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber. $CH_3.CO.CO_2H + H_2S = CH_3.CH(SH).CO_2H$ (BÖTTINGER, *A.* 188, 320); das Additionsprodukt der Thiobrenztraubensäure $C_3H_4SO_2.C_3H_4O_3$ zerfällt beim Kochen mit HJ in Brenztraubensäure und Thiomilchsäure (BÖTTINGER). Verhalten der Milchsäure gegen P_2S_5: BÖTTINGER, *B.* 11, 1353. — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. α-Chlorpropionsäureäthylester 2 Tage lang mit 2 Thln. KHS am Kühler, neutralisirt mit Salzsäure, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt dann mit Bleizucker und NH_3. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt, die freie Säure in Aether aufgenommen und abermals in das Bleisalz übergeführt (BÖTTINGER, *A.* 196, 103; vgl. SCHACHT). — Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Löslich in reinem Wasser, schwer in schwefelsäurehaltigem, löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Propionsulfonsäure oxydirt (SCH.); bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Schwefel (resp. H_2SO_4), CO_2 und Essigsäure (B.).

Salze: BÖTTINGER, *A.* 196, 105. — $K.C_3H_5SO_2 + H_2O$. Vierseitige, verwachsene Krystalle. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 125°). Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (S.). — $Zn\bar{A}_2$ (bei 115°). Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_3H_4SO_2$ (?). Amorpher Niederschlag. — $Ag.C_3H_5SO_2$. Amorpher Niederschlag (S.).

Dilaktylsäure $C_6H_{10}O_5 = \begin{array}{c} CH_3.CH.CO_2H \\ O \\ CH_3.CH.CO_2H \end{array}$. *Bildung.* Der Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_8O_5$ entsteht aus α-Chlorpropionsäureester und Kaliumlaktat in alkoholischer Lösung bei 100° (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 112). — Siedep.: 235°. Spec. Gew. = 1,134 bei 0°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, in Alkohol und Milchsäure.

Aethylmilchsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C_6H_8O_5 = CH_3.CH.(OC_2H_5).CO_2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (isomer mit Dilaktylsäureester). *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester mit Natriummilchsäureester $CH_3.CH(ONa).CO_2.C_2H_5$ bei 110—120° (BRÜGGEN, *A.* 148, 224). (Eigentlich sollte hierbei Dilaktylsäureester entstehen). — Siedet im Vacuum bei 190°. Wird von wässrigem conc. Kali kaum angegriffen. Mit alkoholischem Kali erhält man Milchsäure und Aethylmilchsäure. Aetherisches Ammoniak erzeugt bei 150° ein öliges Amid $C_8H_{15}NO_4$, das sich nicht in Wasser löst, und beim Kochen mit Aetzkali in Milchsäure und Aethylmilchsäure zerfällt.

Trilaktylsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C_9H_{12}O_7 = \begin{array}{l} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \\ \quad O \qquad\quad CH_3 \\ CH_3.CH.CO_2.CH.CO_2.C_2H_5 \end{array}$ (?). *Bildung.* Aus Laktid und Aethylmilchsäureester bei 140° (WÜRTZ, FRIEDEL). — Dickflüssig; Siedep.: 270°. Zerfällt durch Kali in Alkohol und Milchsäure.

Thiodilaktylsäure $C_6H_{10}O_4S = \begin{array}{c} CH_3.CH.CO_2H \\ S \\ CH_3.CH.CO_2H \end{array}$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiomilchsäure, beim Kochen von α-chlorpropionsauren Alkalien mit KHS (SCHACHT, *A.* 129, 4; BÖTTINGER, *A.* 196, 106); bei längerem Einleiten von H_2S in eine Lösung von brenztraubensaurem Kalium (BÖTTINGER, *B.* 12, 1425). — Oel, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von verdünnter Salpetersäure in eine zweibasische Säure $C_6H_{10}SO_7$ übergeführt. Beim andauerndem Behandeln des Blei- oder Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht Thiomilchsäure (BÖTTINGER).

$K.C_6H_9O_4S$. Krystallisirt schwer. Zerfliefslich (S.). Thiomilchsaures Kalium ist nicht zerfliefslich (BÖTTINGER). — $Ba(C_6H_9O_4S)_2$. Amorph, in Wasser leicht löslich (S.). — Das Bleisalz ist in Wasser unlösslich (B.).

2. **Paramilchsäure** (optisch aktive Aethylidenmilchsäure). *Vorkommen.* Neben Aethylenmilchsäure (? WISLICENUS, *A.* 167, 302) in der Flüssigkeit des Muskelfleisches (LIEBIG, *A.* 62, 326); in der Schweinegalle (STRECKER, *A.* 123, 354); im Harn bei Phosphorvergiftung (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 138). — *Bildung.* Bei der Gährung des Inosits mit faulem Käse (HILGER, *A.* 160, 335); bei der Gährung von Dextrin, Rohr-, Trauben- oder Milchzucker, in Gegenwart der Magenschleimhaut des Schweines entsteht, neben gewöhnlicher Milchsäure, zuweilen Fleischmilchsäure (MALY, *B.* 7, 1567). — Das S. 295

beschriebene, im Harn vorkommende Amidopropionsäureamid giebt mit salpetriger Säure Fleischmilchsäure. — *Darstellung.* Aus Fleischextrakt. Die Mutterlauge von der Darstellung des Kreatins wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man bindet die rohe Säure an Blei, zerlegt das Bleisalz mit H_2S und neutralisirt mit Zinkoxyd. Die bis zur Krystallhaut verdampfte Lösung des Zinksalzes wird mit dem 4—5fachen Vol. Alkohol gefällt. — Oder: man löst ein Theil Fleischextrakt in 4 Thln. warmen Wasser und fällt mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90%. Das Filtrat vom zähen Niederschlag verdunstet man zum dünnen Syrup und fällt mit dem 3—4fachen Vol. Alkohol. Man verdunstet nun abermals, säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus u. s. w. (WISLICENUS; KLIMENKO, Ж. 12. 17). — Syrup. Drehungsvermögen = +3,5° (W.), —2,4° (KLIMENKO). Verhält sich gegen Reagenzien wie gewöhnliche Milchsäure. Zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und Aldehyd. Wird von Chromsäure zu CO_2 und Essigsäure, aber nicht zu Malonsäure $C_3H_4O_4$ oxydirt (WISLICENUS). (DOSSIOS [Z. 1866, 449] erhielt bei der Oxydation von roher Fleischmilchsäure Malonsäure.) Geht bei gewöhnlicher Temperatur, in einer trocknen Atmosphäre, in ein Anhydrid über, welches stark nach links dreht. Beim Erhitzen auf 150° entsteht gewöhnliches Laktid, und es kann daher die Paramilchsäure in gewöhliche Milchsäure übergeführt werden (STRECKER, *A.* 105, 313).

Die Salze der Fleichmilchsäure (ENGELHARDT, *A.* 65, 359) sind in Wasser löslicher als jene der Gährungsmilchsäure. Sie sind sämmtlich linksdrehend.

$Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$ (ENGELHARDT). Hält $4\frac{1}{2}H_2O$ (WISLICENUS). Löslich in 12,4 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser oder Alkohol. Krystallisirt aus Wasser mit $5H_2O$; die Krystalle mit $5H_2O$ gehen aber, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in das Salz mit $4H_2O$ über. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. (wasserhaltiges) Salz löst sich in 17,5 Thln. Wasser von 14—15° und in 964 Thln. siedendem Alkohol (von 98%) (W.). Die wässrige Lösung des Zinksalzes giebt mit Alkohol einen Niederschlag $Zn\bar{A}_2 + 3H_2O$; durch Umkrystallisiren aus Wasser geht dieses Salz wieder über in das Salz $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$ (KLIMENKO). — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Flache Nadeln (K.).

Aethylester. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl oder durch Erhitzen von Paramilchsäure mit Alkohol auf 170° wird der Aethylester der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure erhalten. Nur zeigt derselbe ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -14,19°$ (KLIMENKO).

3. **Aethylenmilchsäure** (?) $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Fleische (?). Bei der Darstellung des paramilchsauren Zinks aus Fleischextrakt bleibt in der alkoholischen Mutterlauge ein amorphes Zinksalz, das sich ganz wie äthylenmilchsaures Salz verhält (WISLICENUS, *A.* 167, 355). — *Bildung.* Aus salzsaurem Glykoläther und KCN, neben etwas Hydrakrylsäure (WISLICENUS, *B.* 8, 1206) und wenig gewöhnlicher Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 128, 1; 167, 346). $CH_2(OH).CH_2Cl + CNH = CH_2(OH).CH_2.CN$ und $CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$. ERLENMEYER (*A.* 191, 268) erhielt auf diese Weise nur Hydrakrylsäure, neben wenig Gährungsmilchsäure. Rohe β-Jodpropionsäure giebt beim Behandeln mit Ag_2O, neben Hydrakrylsäure, etwas Aethylenmilchsäure (WISLICENUS). — Syrup. Giebt mit HJ keine β-Jodpropionsäure. Die Salze sind amorph, in Wasser äufserst leicht löslich. Das Zinksalz bildet mit dem Calciumsalz kein Doppelsalz. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren die Aethylenmilchsäure zu CO_2 und Oxalsäure.

$Na.C_3H_5O_3$. Zersetzt sich bei 160°, unter Wasserabgabe, ohne zu schmelzen. — $Ca(C_3H_5O_3)_2$. Zerfliefsliches Gummi; löst sich leicht in starkem Alkohol. — $Zn(C_3H_5O_3)_2$. Zerfliefsliches Gummi.

α-**Chlormilchsäure** $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). Aus Akrylsäure $C_3H_4O_2$ und unterchloriger Säure; bei der Einwirkung von Wasser auf β-Dichlorpropionsäure (MELIKOW, *B.* 12, 2227). Beim Behandeln von Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ mit rauchender Salzsäure (MELIKOW, *B.* 13, 273). — Nicht destillirbarer Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze sind höchst unbeständig. Bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Glycerinsäure. Mit alkoholischem Kali wird Oxyakrylsäure gebildet. Verbindet sich mit höchst concentrirter Salzsäure bei 100° zu Dichlorpropionsäure (Schmelzp.: 50°). Wird von Zink- und Salzsäure (MELIKOW, *B.* 13, 956) oder von Natriumamalgam (MELIKOW, *B.* 13, 2154) in Hydrakrylsäure übergeführt.

$Zn(C_3H_4ClO_3)_2$. Gummiartig, hygroskopisch. Löslich in Wasser und Alkohol (Trennung von β-chloräthylidenmilchsaurem Zink) (M., *B.* 13, 2154). Fängt bei 70° an sich zu zersetzen.

Der **Aethylester** siedet nicht unzersetzt und wird durch Basen leicht gespalten. Mit Ammoniak liefert er Amidomilchsäure.

4. **Hydrakrylsäure** = $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, *A.* 200, 81); aus β-Jodpropionsäure und

Silberoxyd in der Wärme (SOKOLOW, *A.* 150, 167), neben Akrylsäure, Dihydrakrylsäure $C_6H_{10}O_5$ und Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (WISLICENUS, *A.* 160, 10). Beim Kochen von β-$C_3H_5JO_2$ mit Kalkmilch entstehen nur Akryl- und Hydrakrylsäure (HEINTZ, *A.* 157, 298). Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Aetznatronlösung auf 100° entstehen Hydrakrylsäure und Aethylenmilchsäure (LINNEMANN, *B.* 8, 1095); ERLENMEYER erhielt nur Hydrakrylsäure. — Beim Behandeln von Aethylenchlorhydrin C_2H_5ClO mit KCN und HCl, neben wenig Gährungsmilchsäure, oder beim Zerlegen von Aethylencyanhydrin $C_2H_5(CN)O$ mit Salzsäure, neben Akrylsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, 268). — *Darstellung.* β-Jodpropionsäure wird in warmer, wässriger Lösung mit Silberoxyd in geringem Ueberschuss versetzt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann mit Soda neutralisirt. Man verdampft zur Trockne und zieht das hydrakrylsaure Natrium durch Alkohol von 95% aus. Die rückständigen Salze werden in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, wodurch paradipimalsaures Natrium niederfällt. Man verdampft das Filtrat zur Trockne und kocht den Rückstand mit 90 procentigem Weingeist aus. Beim Erkalten krystallisirt dihydrakrylsaures Natrium, gelöst bleibt Natriumakrylat (WISLICENUS). — Syrup; zerfällt beim Destilliren für sich oder beim Sieden mit Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O) in Wasser und Akrylsäure (WISLICENUS; BEILSTEIN, *A.* 122, 366). Geht beim Erhitzen mit HJ sehr leicht in β-Jodpropionsäure über; Chromsäuregemisch oder Salpetersäure oxydiren zu CO_2 und Oxalsäure; mit Silberoxyd entsteht aufserdem Glykolsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure gebildet. Mit Jod und Kalilösung erhält man kein Jodoform (Unterschied von Gährungsmilchsäure). Liefert mit Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, Parakrylsäure $C_3H_4O_2$.

Das Calcium- und Zinksalz der Hydrakrylsäure krystallisiren nur, wenn die Lösung die erforderliche Menge Wasser enthält. In höherer Temperatur verlieren beide Salze 2 Mol. H_2O, indem Salze $MeC_6H_8O_4$ entstehen. — Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Blei entweicht Akrylsäure. Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Natrium auf 250° werden akrylsaures und paradipimalsaures Natrium gebildet (WISLICENUS, *A.* 174, 286).

Salze: WISLICENUS, *A.* 166, 12. — $Na.C_3H_5O_3$. Undeutliche Krystalle; Schmelzp.: 143°. Zerfliefslich. In absolutem Alkohol, selbst beim Sieden, schwer löslich, etwas leichter in 95 procentigem. Verliert bei 180—200° genau $1H_2O$. — $Ca.(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (SOKOLOW), sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmelzp.: 140—145°. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Trikline Krystalle. Schmilzt bei 60° und wasserfrei bei 160°. 100 Thle. des wasserhaltigen Salzes lösen sich bei 16,5° in 89 Thln. Wasser. — $Ca.(C_3H_5O_3)_2 + Zn(C_3H_5O_3)_2$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 15°. In siedendem Wasser nur wenig löslicher, unlöslich in Alkohol (HEINTZ, *A.* 157, 291). — $Ag.C_3H_5O_3$. Prismen und Nadeln; in kaltem Wasser leicht löslich. — Doppelsalz von akrylsaurem und hydrakrylsaurem Calcium $C_3H_3O_2.Ca.C_3H_5O_3 + H_2O$. Entsteht direkt beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Kalkmilch (HEINTZ, *A.* 157, 298). — Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol.

Nitril (Aethylencyanhydrin) C_3H_5NO. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren von Aethylenoxyd mit wasserfreier Blausäure bei 50—60° (ERLENMEYER, *A.* 191, 273). — Flüssig; Siedep.: 220—222° bei 723,5 mm; spec. Gew. = 1,0588 bei 0°. Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. 100 Thle. Aether lösen bei 15° 2,3 Thl. Unlöslich in CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl, Hydrakrylsäure und Akrylsäure.

3. Oxybuttersäuren $C_4H_8O_3$.

Von den 5 isomeren Säuren $C_4H_8O_3$ ist nur noch die β-Oxyisobuttersäure $CH_2(OH).CH(CH_3).CO_2H$ unbekannt.

1. **α-Oxybuttersäure** $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und Ag_2O (NAUMANN, *A.* 119, 115; FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 279). — Aus Propionaldehyd, HCN und HCl (PRZIBYTEK, *Ж.* 8, 335). (Man lässt Propionaldehyd einige Tage bei 0° mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure stehen und fügt dann [1½ Vol.] Salzsäure [spec. Gew. = 1,185] hinzu. Nach mehrtägigem Stehen bei 16—18° erhitzt man einige Stunden auf 60—70° und schüttelt dann mit Aether aus.) — *Darstellung.* Man kocht Chlor- oder Brombuttersäure mit überschüssigem Barythydrat, fällt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure bindet man an Zinkoxyd und reinigt das Zinksalz durch Umkrystallisiren aus Wasser (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 242). — Krystallinisch, zerfliefslich. Schmilzt bei 43—44° (die sublimirte Säure bei 42—42,5°). Sublimirt bei 60—70°. Siedet unter Zersetzung (und Anhydridbildung?) bei 255—260°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (MARKOWNIKOW, *A.* 176, 311). Nach LEY (*Ж.* 9, 131) entstehen hierbei nur Propionaldehyd und Propionsäure.

Salze: MARKOWNIKOW. — $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser. —

$Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Warzen, aus dünnen Prismen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 17—18° 2,35 Thle. wasserhaltiges Salz (PRZ.). — $Ag.C_4H_7O_3$. Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_3$. Siedep.: 167° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0[illegible] bei 0°, = 0,9952 bei 10°, = 0,9726 bei 41°, = 0,9098 bei 82° (SCHREINER, *A.* 197, 2[illegible]

Methoxylbuttersäure $CH_3.CH_2.CH(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus den Estern durch Verseifen mit Kali (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 548). — Flüssig. Löslich in Alkohol, Aether und Wasser.

$Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 120°). Wachsartig. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn\bar{A}_2$ (bei 120°). Harzartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag\bar{A}$.

Methylester $CH_3.C_5H_9O_3$. Siedep.: 150—155° (D.).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. Siedep.: 148° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,94.. bei 0°, = 0,9223 bei 24°, = 0,8854 bei 60°, = 0,8620 bei 84° (SCHREINER). Siedep.: 159—161° (DUVILLIER).

Amid $C_5H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Methylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (DUVILLIER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Leicht flüchtig.

Aethoxylbuttersäure $CH_3CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Man erhält den Aethylester $C_4H_6(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$ aus α-Brombuttersäureester und Natriumalkoholat (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 532). — Die freie Säure ist ölig, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$K.C_6H_{11}O_3$. Sehr zerfliefsliche, mikroskopische Nadeln. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. — Das Zinksalz ist harzig, ziemlich löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol. — $Ag.C_6H_{11}O_3$.

Methylester $CH_3.C_6H_{11}O_3$. Siedep.: 156—158° (DUVILLIER).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_3$. Siedep.: 168—174° (D.); 168,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9030 bei 0°, = 0,8804 bei 22°, = 0,8376 bei 63°, = 0,8086 bei 8.° (SCHREINER), = 0,930 bei 19° (D.).

Amid $C_6H_{11}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (DUVILLIER). — Blättchen. Schmelzp.: 68—69°. Verflüchtigt sich schon bei 100°. Löslich in Alkohol, Wasser und Aether.

Acetoxylbuttersäureäthylester $C_4H_6(C_2H_3O)O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Brombuttersäureester und Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 373). — Siedep.: 198°.

Butyroxylbuttersäureäthylester $C_4H_6(C_4H_7O)O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Brombuttersäureester und Kaliumbutyrat (GAL). — Siedep.: 215°.

Brômoxybuttersäure $C_4H_7BrO_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibrombuttersäure mit Baryt (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 179). — Blättchen. Schmelzp.: 100—102°. Geht beim Erwärmen mit Silberoxyd in Dioxybuttersäure $C_4H_8O_4$ über.

$Ba(C_4H_6BrO_3)_2$. Kleine Warzen. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Wasser. — $Ag.C_4H_6BrO_3$. Amorph, sehr leicht löslich in Wasser.

Thiooxybuttersäure $C_4H_8O_2S = CH_3.CH_2.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER, *Bl.* 30, 507). — Widerlich riechende, zähe Masse. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser wenig löslich und unlöslich in Alkohol.

2. **β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetylessigester und Natriumamalgam in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 149, 205). Aus Propylenchlorhydrin $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ und alkoholischem Cyankalium bei 100° (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 237). — Zäher Syrup. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim Destilliren in Wasser und α-Crotonsäure (WISLICENUS, *Z.* 1869, 325).

Salze: WISLICENUS, *A.* 149, 210. — $Na.C_4H_7O_3$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Krusten. Aeufserst zerfliefslich. — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 100°). — $Zn\bar{A}_2$. Amorph, zerfliefslich. — $Cu\bar{A}_2$. Blaugrün, amorph, äufserst leicht löslich. — $Ag\bar{A}$. Haarfeine Krystalle.

Aldehyd (Aldol) $C_4H_8O_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Salzsäure. $2C_2H_4O = C_4H_8O_2$. — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Aldehyd mit 1 Thl. Wasser von 0° und giefst allmählich auf — 10° abgekühlte Salzsäure (21° B.) hinzu. Nach mehrtägigem Stehen bei 15—20° neutralisirt man mit fester Soda und schüttelt mit Aether aus. Das Produkt wird im Vacuum rektificirt (WÜRTZ, *J.* 1872, 449). — Zäher Syrup. Siedep.: 90—105° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,1208 bei 0°, = 1,1094 bei 16°. Mit Wasser und Alkohol mischbar. Löslich in Aether. Zerfällt bei 135° in Crotonaldehyd und Wasser; daneben entstehen Aldehyd und Polyaldehyd $(C_2H_4O)_x$ (WÜRTZ, *J.* 1878, 612). — Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. — Silberoxyd oxydirt zu β-Oxy-

buttersäure. Natriumamalgam reducirt (in durch HCl stets neutral gehaltener Lösung) zu Butylenglykol. Verbindet sich direkt mit Salzsäure (zu C_4H_7ClO?) und mit Essigsäureanhydrid (WÜRTZ, *J.* 1873, 473). — Aldol geht freiwillig, unter starker Erwärmung, in eine dickflüssige Modifikation über, welche beim Destilliren im Vacuum wieder flüssig wird.

Bleibt das Aldol einige Tage oder Wochen stehen, so scheiden sich trikline Prismen von Paraldol $(C_4H_8O_2)_2$ aus, die man durch Waschen mit Aether isolirt. — Schmelzp.: 80—90°; Siedep.: 90—100° (im Vacuum), dabei zum Theil in Aldol übergehend. Leicht löslich in Wasser. Löslich in 3,8 Thln. Alkohol (99%) bei 25°, in 20 Thln. Aether bei 23° (WÜRTZ, *J.* 1876, 483). Wird von Silberoxyd zu β-Oxybuttersäure oxydirt.

Aldolammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$. *Darstellung.* Ammoniakgas wird in eine ätherische Aldollösung geleitet (WÜRTZ, *J.* 1873, 474). — Syrup, wird im Vacuum harzig. Löst sich in Wasser. Destillirt man Aldol in einem Strome Ammoniakgas, so erhält man Aldehydin $C_8H_{11}N$, die Basen $C_8H_{13}NO$ (Siedep.: 155—160° bei 20 mm), $C_8H_{15}NO_2$ (Siedep.: 170—180° bei 20 mm) und eine kleine Menge einer mit Aldehydin isomeren (?) Base (Siedep.: 215—220°). Die beiden Basen $C_8H_{13}NO$ und $C_8H_{15}NO_2$ verlieren bei 250° Wasser. Erhitzt man Aldol mit einer grossen Menge überschüssigen, concentrirten Ammoniaks auf 140°, so entsteht Tricrotonylenamin (s. Crotonaldehyd) (WÜRTZ, *Bl.* 31, 433).

Essigsaures Aldol. Beim Erhitzen von Aldol mit Eisessig werden Crotonaldehyd und Wasser gebildet. Erhitzt man Aldol mit Essigsäureanhydrid auf 100°, fällt mit Wasser und destillirt das Produkt im Vacuum, so entstehen zwei Acetate:

Das **Monoacetat** $C_6H_{10}O_3 = C_4H_7(C_2H_3O_2)O$ siedet bei 100—110° (im Vacuum), löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser. Beim Erhitzen mit Barythydrat werden Baryumacetat und ein Harz gebildet.

Das **Diacetat** $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ ist wahrscheinlich essigsaurer Crotonaldehyd $CH_3.CH:CH.CH(C_2H_3O_2)_2$ (S. 364). Es siedet bei 150—160° (im Vacuum). Unlöslich in Wasser. Verhält sich gegen Baryt wie das Monoacetat (WÜRTZ, *J.* 1872, 450).

Dialdan $C_8H_{14}O_3 = \begin{matrix} CH.CH(OH).CH_2.CHO \\ \| \\ CH.CH_2.CH(OH).CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Bleibt das Gemisch von Aldehyd, H_2O und HCl bei der Aldoldarstellung längere Zeit stehen, so scheidet das rohe, nicht destillirte Aldol Krystalle ab (WÜRTZ, *Bl.* 28, 169). — Man verdünnt das ursprüngliche, stark gefärbte Gemenge mit Wasser und neutralisirt mit Soda. Erst fällt ein schwarzes Oel, dann eine braune, halbfeste Masse aus, die man abpresst und aus Wasser umkrystallisirt. — Krystalle; Schmelzp.: 139°. Destillirt im Vacuum. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. 100 Thle. Aether lösen bei 22° 0,87 Thl. Reducirt Silberlösung. Mit Natriumamalgam (und HCl) entsteht bei 0° eine zähe Flüssigkeit ($C_8H_{16}O_3$?), die bei 185—195° bei 30 mm siedet und sich in Wasser löst.

Dialdansäure $C_8H_{14}O_4$. *Bildung.* Aus Dialdan und Kaliumhypermanganatlösung (WÜRTZ, *Bl.* 28, 170). — Monokline Krystalle; Schmelzp.: 80°; Siedep.: 198° bei 20 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Löslich in Aether. Einbasische (3atomige?) Säure.

$Na.C_8H_{13}O_4$. Tafeln. — $K.C_8H_{13}O_4$. Zerfließliche Krystalle. — $Ca(C_8H_{13}O_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{13}O_4)_2$. Glasig. — $Ag.C_8H_{13}O_4$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

Aethoxylbuttersäure $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure ist identisch mit Cyanallylalkoholat $C_3H_5.CN + C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$ (siehe S. 363) (PINNER, *B.* 12, 2057). Durch Behandeln des Nitrils mit rauchender Salzsäure entsteht, in der Kälte, das Amid und beim Erwärmen die freie Aethoxylbuttersäure. — Flüssig. Siedep.: 213—220°.

Amid $C_6H_{11}O_2.NH_2$. Krystalle; Schmelzp.: 70°.

3. **γ-Oxybuttersäure** (normale) $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen des sogen. Bernsteinsäurealdehyds $C_4H_6O_2$ mit Baryt (SAYTZEW, *A.* 171, 270). — Krystalle. Wird vom Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure oxydirt. HJ scheint ohne Wirkung zu sein.

$Ca(C_4H_7O_3)_2$. Zerfließlicher Gummi. — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Krystallinisch, zerfließlich.

4. **Oxyisobuttersäure** (Butylaktinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure) $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aceton, Blausäure und Salzsäure (STAEDELER, *A.* 111, 320). $(CH_3)_2CO + CNH + HCl + 2H_2O = C_4H_8O_3 + NH_4Cl$. Bei der Oxydation von Amylenglykol mit Salpetersäure (WÜRTZ, *A.* 107, 197). Aus Oxaläther und Zink-

methyl (resp. einem Gemisch von Zink und Jodmethyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 133, 80).

$$\begin{array}{l}CO.OCH_3\\ \vdots \\ CO.OCH_3\end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{l}C(CH_3)_2.OZn.OCH_3\\ \vdots \\ CO_2.CH_3\end{array} \text{ und } \begin{array}{l}C(CH_3)_2.OZn(OCH_3)\\ \vdots \\ CO_2.(CH_3)\end{array} + 2H_2O =$$

$$\begin{array}{l}C(CH_3)_2OH\\ \vdots \\ CO_2H\end{array} + ZnO + 2CH_4O.$$ — Aus Bromisobuttersäure und Baryt (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 228) oder besser mit Soda (FITTIG, *A.* 200, 70). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (MEYER, *B.* 11, 1787). — *Darstellung.* Man übergiefst amalgamirte Zinkgranalien mit einem Gemenge von 1 Mol. oxalsaurem Methyl und 2 Mol. Jodmethyl und erhitzt 96 Stunden lang auf 30—50°. Die krystallinisch erstarrte Masse wird allmählich mit Wasser übergossen und mit überschüssigem Aetzbaryt gekocht. Man entfernt das gelöste Jod durch Ag_2O und den freien Baryt durch CO_2 (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 25). — Eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure wird, nach dreiwöchentlichem Stehen, drei Tage lang am Kühler gekocht. Man verdampft das freie Aceton im Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird abdestillirt und die Säure an Zinkoxyd gebunden (MARKOWNIKOW, *A.* 146, 339). — Hygroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sublimirt schon bei 50°. Die frisch sublimirte Säure schmilzt bei 79° (M.). Siedep.: 212° (F., D., *A.* 133, 83). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure und Aceton. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali wird Aceton gebildet.

Salze: MARKOWNIKOW, *A.* 153, 232. — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 120°). Warzen, sehr leicht löslich in Wasser. Alkohol fällt die concentrirte, wässrige Lösung. — $Ba\bar{A}_2$. Prismen, in Wasser noch leichter löslich als das Calciumsalz. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische, sechsseitige Blättchen. Löslich in 160 Thln. Wasser bei 15° (WÜRTZ), leichter in heifsem; fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ag.C_4H_7O_3$. Kleine Schuppen, löslich in 14 Thln. kaltem Wasser, leicht in heifsem (M.).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_3$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5J bei 130° (FITTIG, *A.* 188, 54). — Siedep.: 150° (i. D.). Wird von Wasser leicht in Alkohol und Säure zerlegt. Geht beim Behandeln mit PCl_3 in Methakrylsäureester $C_4H_5O_2.C_2H_5$ über (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 12).

Nitril der Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2.C(OH).CN$. *Bildung.* Aus Aceton und HCN (S. 248).

Aethoxylisobuttersäure $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2.C(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromisobuttersäure und alkoholischem Kali (HELL, WALDBAUER, *B.* 10, 449). — Siedep.: 180° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,0211 bei 0°, = 1,0101 bei 16°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

$Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Prismen, löslich in Alkohol und heifsem Wasser. — $Zn\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag\bar{A}$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Monochloroxyisobuttersäure $C_4H_7ClO_3 = \begin{array}{l}CH_3\\ CH_2Cl\end{array}\!\!>C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Blausaures Monochloraceton (S. 248) wird mit starker Salzsäure digerirt (BISCHOFF, *B.* 5, 866). — Prismen, mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Das Bleisalz ist glasartig, in Wasser und Alkohol löslich. — Der Aethylester ist nicht unzersetzt flüchtig.

Dichloroxyisobuttersäuren $C_4H_6Cl_2O_3$. 1. Unsymmetrische (α)-Säure $\begin{array}{l}CH_3\\ CHCl_2\end{array}\!\!>C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von blausaurem Dichloraceton mit mäfsig starker Salzsäure im Wasserbade (BISCHOFF, *B.* 8, 1334). — Prismen; Schmelzp.: 82—83°. Nicht destillirbar. Löslich in Aether.

Das Baryumsalz krystallisirt in Prismen; zersetzt sich beim geringsten Erwärmen. — $Ag.C_4H_5Cl_2O_3$. Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erwärmen entsteht sofort AgCl.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5Cl_2O_3$. Siedet unter Zersetzung bei 208—215°.

2. Symmetrische Dichloroxyisobuttersäure $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $C_2H_5.C_4H_5Cl_2O_3$ entsteht beim Behandeln von Dichlorhydrin mit Chlorameisenester und einprocentigem Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2221). $(CH_2Cl)_2.CH(OH) + Cl.CO_2.C_2H_5 = HCl + (CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2C_2H_5$. Gleichzeitig entstehen Kohlensäureester, CO_2 und Aethylen. Die letzteren beiden Körper werden wahrscheinlich gebildet infolge einer Zersetzung des Esters $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 = (CH_2Cl)_2.CH(OH) + CO_2 + C_2H_4$.

Der **Aethylester** siedet unzersetzt bei 225—230°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom oder rauchender Bromwasserstoffsäure. Wird von concentrirter Kalilauge langsam verseift; dabei entsteht Glycerin.

Trichloroxyisobuttersäure $\frac{CH_3}{CCl_3}>C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus blausaurem Trichloraceton und HCl (Bischoff). — Syrup. Aeufserst zersetzbar.

Chloroxybuttersäure von unbekannter Struktur $C_4H_7ClO_3$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreier Blausäure auf 120—150° (Hörmann, *B.* 12, 23). $C_3H_5OCl + HCN = C_3H_6ClO.CN$. Das Nitril wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren verseift. — Leicht löslicher, dicker Syrup. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich und leicht zersetzbar. Die freie Säure geht beim Stehen über Schwefelsäure in ein in Wasser und Aether lösliches Gummi über — offenbar das Säureanhydrid.

Das **Nitril** $C_3H_6ClO.CN$ ist flüssig, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht destillirbar. Verkohlt oberhalb 200°.

4. Säuren $C_5H_{10}O_3$.

1. **α-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$. Nur ein Chlorderivat dieser Säure ist bekannt.

Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_7Cl_3O_3 = CH_3.CCl_2.CHCl.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von Blausäurebutyrchloral mit starker Salzsäure (Pinner, Bischoff, *A.* 179, 99). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 140°. In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol oder Aether. Geht beim Behandeln mit Zn und HCl in eine Säure $C_5H_7ClO_3$ über.

$Na.C_5H_6Cl_3O_3 + H_2O$ (*B.* 11, 1492).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_6Cl_3O_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (Pinner, Klein, *B.* 11, 1492). — Zolllange Prismen. Schmelzp.: 40°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 255°. Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich ein Gemenge von Salmiak und dem Körper $C_5H_7ClN_2O$ aus. Dieser ist in heifsem Aether und Benzol schwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 118°, geht beim Erwärmen mit Alkohol in den Körper $C_5H_6ClNO_2$ über. Letzterer schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung, löst sich in Wasser schwerer, in Alkohol leichter als der Körper $C_5H_7ClN_2O$ und giebt mit $AgNO_3$ keine Fällung (Unterschied von $C_5H_7ClN_2O$).

Amid $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Blausäure-Butyrchloral und (5 Thln.) concentrirter Schwefelsäure (Pinner, Klein). — Krystalle; Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Weingeist, Aether, schwer in Wasser und Benzol. Beim Behandeln von Butyrchloralcyanacetyl mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ebenfalls ein Amid $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$, das bei 96° schmilzt, im Uebrigen aber mit dem bei 119° schmelzenden Amide übereinstimmt.

Acetyltrichlorvalerolaktinsäure $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Aus der Säure und Essigsäureanhydrid. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 84°. In kaltem Wasser schwer löslich. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Die wasserfreie Verbindung (durch Trocknen bei 160° gebildet) ist ein Syrup.

Trichlorvalerolaktinsäurechloralid $C_7H_6Cl_6O_3 = C_3H_4Cl_3.CH<\frac{O}{CO_2}>C_2HCl_3$. *Bildung.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure und Chloral bei 175° (Wallach, *A.* 193, 37). — Krystalle; Schmelzp.: 87—88°; Siedep.: 295—299°.

Butyrchloralid $C_9H_{10}Cl_6O_3 = C_3H_4Cl_3.CH<\frac{O}{CO_2}>CH.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Aus Butyrchloral und Trichlorvalerolaktinsäure bei 175—180° (Wallach, *A.* 193, 48). — Schmelzp.: 84—86°; Siedep.: 300—310°.

Chlordibromvalerolaktinsäure $C_5H_7Br_2ClO_3$. *Bildung.* Aus Chlorangelaktinsäure $C_5H_7ClO_3$ (in Eisessig gelöst) und Brom (Pinner, Klein, *B.* 11, 1497). — Krystalle; Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in kochendem Benzol.

2. **α-Methyl-α-Oxybuttersäure** (Methoäthoxalsäure) $C_2H_5.C(CH_3)OH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Oxaläther mit Jodmethyl, Jodäthyl und granulirtem Zink bei 35—40°, neben etwas des Zinksalzes (Frankland, Duppa, *A.* 135, 37). — Bei der Oxydation von Methyläthylessigsäure mit verdünnter Chamäleonlösung (Miller, *A.* 200, 282). — Durch Erhitzen von Methyläthylketon $CH_3.CO.C_2H_5$ mit wasserfreier Blausäure im Rohre auf 70—80° und Zerlegen

des gebildeten Nitrils $CH_3.CH(CN).C_2H_5$ durch Salzsäure; — durch Kochen von Brommethyläthylessigsäureester $CH_3.CBr(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ mit Sodalösung (BÖCKING, *A.* 204, 18). — Krystallinisch; Schmelzp.: 66° (BÖCKING); 68° (MILLER). Sublimirt bei 90° in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Methyläthylketon (resp. Essigsäure) oxydirt (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1867, 440). — Wird von HJ langsam zu Methyläthylessigsäure reducirt (BÖCKING). Giebt bei 200stündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 115—130° Methylcrotonsäure $C_5H_8O_2$ (MILLER).

$Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Strahlig-krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser. — ZnĀ. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (BÖCKING). — AgĀ. Warzige Aggregate, ziemlich löslich in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. Siedep.: 165,5°.; spec. Gew. = 0,9768 bei 13°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — Giebt mit PCl_5 Methylcrotonsäureester $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2.C_2H_5$.

3. **α-Methyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3)CO_2H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Methylacetessigäther $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung (ROHRBECK, *A.* 188, 229). — Man operirt in der Kälte und neutralisirt von Zeit zu Zeit mit H_2SO_4, um eine Spaltung des Methylacetessigäthers zu vermeiden. — Gelber Syrup, bleibt bei — 20° flüssig; geht beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ auf 110° in Methylcrotonsäure über (RÜCKER, *B.* 10, 1954). Bei langem Stehen über Schwefelsäure entsteht ein Esteranhydrid $C_{10}H_{18}O_5$.

$Na.C_5H_9O_3$ (bei 100°). Krystallpulver; Schmelzp.: 210° (MILLER, *A.* 200, 269). — BaĀ $+ H_2O$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser (MILLER). — $Ag.C_5H_9O_3$. Blättchen, in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

Beim Kochen von Bromvaleriansäure (aus activer Valeriansäure) mit Baryt erhielt LEY (*Ж.* 9, 133) eine syrupförmige Säure, die er für identisch mit α-Methyl-β-Oxybuttersäure hält. Nur war das Silbersalz amorph. Das Kupfersalz bildete schwer lösliche, sechsseitige, grüne Tafeln.

4. **α-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromisovaleriansäure mit Silberoxyd (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 206), oder mit Aetzkali (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 106); aus Chlorisovaleriansäure und Baryt (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 322). — Der Aethylester entsteht, neben Oxyisocaprylsäureester, aus Oxaläther, Jodisopropyl und Zink (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 517). — Das Nitril der Säure entsteht leicht aus HCN und Isobutyraldehyd. Kocht man dasselbe ³/₄ Stunden lang mit dem dreifachen Volumen concentrirter Salzsäure, so erhält man die freie Säure, welche aus der Lösung durch Aether ausgezogen werden kann (LIPP, *A.* 205, 28). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 82° (SCHMIDT, SACHTLEBEN); 83° (LIPP); 86° (LEY, POPOW, *A.* 174, 64). Verflüchtigt sich schon bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 130—140° in Ameisensäure und Isobutyraldehyd. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Isobuttersäure (LEY, POPOW) und Isobutyraldehyd (LEY, *Ж.* 9, 131) oxydirt.

Salze: FITTIG, CLARK; LIPP. — $Na.C_5H_9O_3$. Warzen. — $MgĀ_2 + 2H_2O$. Verwachsene Prismen; in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz; in heifsem Wasser nicht viel mehr als in kaltem (L.). — $CaĀ_2 + 1^1/_2H_2O$. Verwachsene Nadeln. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Das direkt auskrystallisirte Salz hält $3^1/_2H_2O$ (SCHMIDT, SACHTLEBEN), $4H_2O$ (LIPP), von denen aber $2^1/_2H_2O$ an der Luft entweichen. — $BaĀ_2$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten undeutlich. — $ZnĀ_2$. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, in heifsem nicht viel leichter. — $CuĀ_2 + H_2O$. Kleine, hellgrüne Prismen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. — AgĀ. Federförmige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und $C_2H_5.J$ (S., S.). — Siedep.: 175°.

Valerolaktid $C_5H_8O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Oxyisovaleriansäure im Rohre auf 200° (S., S.). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol); Schmelzp.: 136°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. Wird von verdünnten Alkalien und Ammoniak kaum angegriffen.

Amid $C_5H_9O_2.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung des Nitrils in dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure über Kalk verdunsten, zieht den Rückstand mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Soda (LIPP). — Grofse, blättrige Krystalle. Schmelzp.: 104°. Destillirt unzersetzt (?). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

Nitril $C_4H_8O.CN$. *Bildung.* Entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von reinem Isobutyraldehyd mit absoluter Blausäure. $C_4H_8O + CNH = C_5H_9NO$ (LIPP). — Oel; bleibt bei —17° flüssig. Spec. Gew. = 0,95612 bei 0°. Fängt bei 135° zu sieden an und zerfällt hierbei in HCN und Isobutyraldehyd. Löslich in 5 Vol. Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Löst sich leicht in rauchender Salzsäure unter Bildung von Oxyisovaleriansäure-Amid.

α-Aethoxylisovaleriansäure $(CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Man erhält den Aethylester $C_5H_8(OC_2H_5).O_2C_2H_5$ aus α-Bromisovaleriansäureester und Natriumalkoholat (DUVILLIER, *Bl.* 30, 506). — Das Zinksalz ist harzig, löst sich wenig in siedendem Wasser und schmilzt darin. Es löst sich in Aether.

α-Thiooxyisovaleriansäure $C_5H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Bromisovaleriansäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER). — Gleicht ganz der α-Thiooxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH.(SH).CO_2H$.

5. **β-Oxyisovaleriansäure** (β-Oxyisobutylameisensäure) $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethylallylcarbinol mit Chromsäuregemisch, in der Kälte (M. u. A. SAYTZEW, *A.* 185, 163; *Ж.* 8, 374). — Bei der Oxydation von Isobutylameisensäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (MILLER, *A.* 200, 273). — *Darstellung.* Man behandelt (je 20 g) Dimethylallylcarbinol mit Chamäleonlösung (84 g $KMnO_4$, 2100 g H_2O) (SCHIROKOW, *Ж.* 11, 410).

Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Aceton oxydirt.

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 12H_2O$. Amorph, in Wasser leicht löslich. Das wasserfreie Salz krystallisirt in kleinen Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Zn\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Cu\bar{A}_2$. Hexagonale Tafeln, in Wasser leicht löslich; krystallisirt auch rhombisch mit $2H_2O$ (MILLER). — $Ag\bar{A}$. Monokline Prismen oder Nadeln, sehr beständig, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Siedep.: 180°. Geht beim Behandeln mit PCl_3 in Dimethylakrylsäureester $C_2H_5.C_5H_7O_2$ über (SEMLIANIZIN, SAYTZEW, *A.* 197, 73).

6. **Säure** $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). Nicht im freien Zustande bekannt. Ihr Anhydrid (Lakton) entsteht beim Kochen der Säure $C_5H_9BrO_2$ (Additionsprodukt von HBr an Allylessigsäure $C_5H_8O_2$) mit Wasser (FITTIG, *B.* 13, 955). — Das Anhydrid ist flüssig und siedet bei 206—207°.

5. Säuren $C_6H_{12}O_3$.

1. **Leucinsäure** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Leucin und salpetriger Säure (STRECKER, *A.* 68, 55; vgl. GÖSSMANN, *A.* 91, 135). — *Darstellung.* Man leitet in eine kochende, wässrige Lösung von Leucin, die mit Salpetersäure angesäuert ist, salpetrige Säure, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt die rohe Leucinsäure in der Siedehitze mit Zinkacetat und krystallisirt das Zinksalz aus Alkohol um (WAAGE, *A.* 118, 297).

Säulen oder Nadeln; Schmelzp.: 73°. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; sublimirt schon bei 100°. Beim Erhitzen auf 225° und auch bei längerem Erhitzen auf 100° entsteht ein syrupförmiges, in Wasser unlösliches Anhydrid.

Salze: WAAGE; THUDICHUM, *J.* 1861, 780. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen; 1 Thl. löst sich bei 16° in 300 Thln. Wasser und in 204 Thln. kochendem Wasser, leichter in kochendem Weingeist (W.). — $Co\bar{A}_2$. Rothe Krusten. — $Cu\bar{A}_2$. Schwach blau gefärbte Schüppchen (aus Weingeist). — $Ag\bar{A}$. Krystalle, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Leucinimid $C_6H_{11}NO$ siehe S. 300.

2. **α-Oxycapronsäure** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Bromcapronsäure (dargestellt durch Erhitzen von Gährungscapronsäure mit Brom auf 110—115°) mit Sodalösung (JELISAFOW, *Ж.* 12, 367; vgl. LEY, *Ж.* 9, 139). — *Darstellung.* Die aus dem Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether ausgezogene Säure wird mit Wasser gekocht, um flüchtige Beimengungen zu entfernen. Dann bindet man die Säure an Baryt und krystallisirt das Barynmsalz um.

Strahlig oder kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 60—62° (J.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Bei längerem Erhitzen auf 100° sublimirt ein Theil der Säure, der Rest verwandelt sich in ein syrupförmiges Anhydrid, das sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien, aber nicht in Wasser löst. Mit Alkalien oder Erden erhitzt geht es in Oxycapronsäure über. Oxycapronsäure wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Valeraldehyd und Valeriansäure oxydirt (L.). — Die Salze krystallisiren; sie lösen

sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem, in absolutem Alkohol sind sie gar nicht oder nur sehr wenig löslich (J.).

Das Ammoniaksalz bildet nicht zerfliefsliche Nadeln; es löst sich leicht in Alkohol. — Das Natrium- und Kaliumsalz sind seifenartig, zerfließlich. Sie schmelzen bei 100° und lösen sich leicht in Alkohol. — $Mg(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ca\bar{A}_2$. — $Ba\bar{A}_2$. Längliche, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 110 Thln. Wasser von 16°. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, löslich bei 16° in 681 Thln. Wasser und in 470 Thln. siedendem Wasser; krystallisirt aus kochendem, wässrigen Alkohol mit $2H_2O$ in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln. Beim Einkochen einer wässrigen Lösung scheiden sich Nadeln des wasserfreien Salzes ab. — $Cu\bar{A}_2$. Mikroskopische, grüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. Krystalldrusen (aus kochendem Wasser).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5.C_6H_{11}O_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (JELISAFOW). — Flüssig; leichter als Wasser.

Amid $C_6H_{13}NO_2 = C_6H_{11}O_2.NH_2$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen des Esters mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (J.). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 140—142°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Aether.

Kommt der α-Oxycapronsäure obige Formel zu, so müsste sie identisch mit Leucinsäure sein.

3. **Oxycapronsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Bromcapronsäure (gebildet aus Hydrosorbinsäure und HBr) mit Wasser oder mit Sodalösung (FITTIG, *A.* 200, 52). — Dickflüssig; liefert beim Eindampfen der wässrigen Lösung ein öliges Anhydrid, das sich nicht in kaltem Wasser löst und erst beim Erwärmen mit viel Wasser wieder in die Säure übergeht. — Die Salze sind syrupdicke oder gummiartige Massen, sehr leicht löslich in Wasser oder Alkohol.

$Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Glasartig; zerfließt an der Luft. — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Farbloser Niederschlag.

4. α-**Oxyisobutylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus blausaurem Isovaleraldehyd und rauchender Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, *B.* 7, 1109). — Blätter. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure oxydirt. Schmelzp.: 54—55° (LEY, *Ж.* 9, 136).

Das Zinksalz krystallisirt und löst sich sehr schwer in Wasser. — Das Cadmiumsalz ist etwas löslicher. — Das Kupfersalz krystallisirt aus Alkohol; in Wasser ist es sehr wenig löslich. — Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln (LEY).

Nitril (Blausaurer Isovaleraldehyd) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CN$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL). — Oel, leichter als Wasser und darin unlöslich, zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile. Mit Alkohol und Aether mischbar. Giebt an Kalilauge Blausäure ab. Zerfällt mit rauchender HCl in NH_4Cl und α-Oxyisobutylessigsäure.

5. γ-**Oxyisocapronsäure** $(CH_3)_2.C(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid (Lakton) dieser Säure entsteht, neben etwas Brenzterebinsäure, bei der Destillation von Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (FITTIG, BREDT, *A.* 200, 58 u. 259) und bei der Oxydation von Isocaprinsäure $(CH_3)_2.CH.C_2H_4.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (BREDT, *B.* 13, 749).

Anhydrid $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2.C\langle{}^{C_2H_4}_{O}\rangle O$. Flüssig; indifferent. Dampfdichte = 3,94. Leicht löslich in Wasser und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Geht beim Kochen mit Baryt in γ-Oxyisocapronsäure über.

6. **Diäthoxalsäure** $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht aus oxalsaurem Methyl, Jodäthyl und Zink bei 30—50° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 26). — Aethyloxalsäurechlorid $C_2O_2\langle{}^{OC_2H_5}_{Cl}$ und Zinkäthyl geben Diäthoxalsäureäthylester (HENRY, *B.* 5, 949). — *Darstellung.* Trocknes, fein gekörntes, nur wenig amalgamirtes Zink (FITTIG, *A.* 200, 21) wird mit 409 g C_2H_5J und 191 g Oxaläther übergossen und 5 g Zinkäthyl und 10 g Aether zugefügt. Man leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen ein und giebt nach einigen Stunden heifses Wasser hinzu. Man destillirt und entzieht dem Destillat den Diäthoxalsäureester durch Ausschütteln mit Aether. Ohne Zinkäthyl ist die Ausbeute geringer, mehr Zinkäthyl steigert dieselbe nicht (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 451). — Trikline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1877, 719). Schmelzp.: 74,5° (F., D.), 80° (HAUSHOFER). Sublimirt bei 50°. Löslich in 2,85 Thln. Wasser bei 17,5° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 705). — Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ oxydirt (CHAPMAN, SMITH). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entstehen Diäthylketon und Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$. — PCl_5 erzeugt zunächst das Chlorid $C_6H_{11}O_2.Cl$, das beim Destilliren in Aethylcrotonsäurechlorid $C_6H_9O.Cl$ übergeht (G., W.).

Salze: GEUTHER, WACKENRODER. — $NH_4.C_6H_{11}O_3$. Blätter. — $Ba\bar{A}_2$ (F., D.). Krystallinisch; in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; krystallisirt mit $5H_2O$ in rhombischen Tafeln (HAUSHOFER). — $Zn\bar{A}_2$. Schuppen, löslich in 301 Thln. Wasser bei 16° (F., D., *Z.* 1866, 490); Nadeln, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (G., W.). — $Cu\bar{A}_2$. Grünes Gummi. — $Ag\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Nadeln.

Methylester $CH_3.C_6H_{11}O_3$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,9866 bei 16,5° (FRANKLAND, DUPPA).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_3$. *Darstellung.* Aus Oxaläther, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, *A.* 126, 109). — Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,9613 bei 18,7°. Wird durch Basen leicht verseift, ebenso durch rauchende Salzsäure bei 110°. — PCl_3 (oder P_2O_5) erzeugt Aethylcrotonsäureester. — Mit PCl_5 erhält man α-Chlordiäthylessigsäureester. $C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$ (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). — Zinkäthyl erzeugt mit dem Aethylester eine zähe Masse, welche durch Wasser in $Zn(HO)_2$, Diäthoxalsäureester und C_2H_6 zerfällt (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 29). $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2C_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2.C\begin{matrix}\diagup OZnC_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix} + C_2H_6$ und $(C_2H_5)_2.C\begin{matrix}\diagup OZnC_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O = (C_2H_5)_2.C(OH).CO_2C_2H_5 + ZnO + C_2H_6$. — Jod wirkt auf die ätherische Lösung der Zinkverbindung ein und erzeugt C_2H_5J und $(C_6H_{10}O_3.C_2H_5)_2Zn.ZnJ_2$ — eine gummiartige Masse.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_6H_{11}O_3$. *Bildung.* Aus oxalsaurem Amyl, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 15). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,93227 bei 13°.

6. **α-Aethyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und Natriumamalgam (WALDSCHMIDT, *A.* 188, 240). — Syrup. Geht beim Stehen im trocknen Vacuum in ein Esteranhydrid über. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$.

$Na.C_6H_{11}O_3$. Krystallinisch, zerfließlich. — $Cu.C_6H_{10}O_3$. Blaues Pulver, unlöslich. — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

7. **Säure** $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). Nicht in freiem Zustande bekannt. Das Anhydrid (Lakton) $C_6H_{10}O_2$ entsteht beim Kochen von Bromcapronsäure (gebildet durch Anlagern von HBr an Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$) mit Wasser (FITTIG, *B.* 13, 955). — Flüssig. Siedep.: 220°. Löst sich in Wasser zur neutralen Flüssigkeit und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar.

6. Säuren $C_7H_{14}O_3$

1. **α-Oxyönanthsäure** $CH_3.(CH_2)_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-bromönanthsaurem Kalium mit Wasser auf 140° (HELMS, *B.* 8, 1169). — Prismen; Schmelzp.: 59—60°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nur das Kupfer- und Silbersalz krystallisiren. Nach LEY (*Ж.* 9, 141) schmilzt die Säure bei 65° und giebt beim Behandeln mit Chromsäuregemisch CO_2, Capronsäure und Capronaldehyd.

Methylester $CH_3.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: 160—165°.

Amid $C_7H_{13}O_2.NH_2$. Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 147°. In heißem Wasser leicht löslich.

2. **Isoamylhydroxalsäure** $(C_5H_{11})CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Oxaläther und Isoamyljodid mit granulirtem Zink auf 100° und Zerlegen des Produktes mit Wasser entstehen Isoamylhydroxaläthylester $C_7H_{13}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 200—205°), Aethylisoamyloxalsäureäthylester $C_9H_{17}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 222—226°) und Diisoamyloxalsäureäthylester $C_{12}H_{23}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 260—264°) (FRANKLAND, DUPPA, *Z.* 1866, 490). In der wässrigen Lösung bleibt amylhydroxalsaures Zink gelöst. — Die Säure, aus dem Zinksalze abgeschieden, krystallisirt in Schuppen, die bei 60,5° schmelzen.

$Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Große Schuppen in Wasser ziemlich löslich. — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$. Kleine hellblaue Schuppen, in Wasser sehr wenig löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: 203°. Spec. Gew. = 0,9449 bei 13°. Zerlegt man den Aethylester mit Baryt, so erhält man eine Amylhydroxalsäure von öliger Consistenz, deren Calciumsalz krystallinisch und in Wasser löslich ist.

3. **α-Methyläthyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}.CO_2H$. *Bildung.* Aus Methyläthylacetessigester $CH_3.CO.C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}.CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (SAUR, *A.* 188, 266). — Syrup, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Salzlösungen.

$Na.C_7H_{11}O_3$. Ueber H_2SO_4 getrocknet. Krystallwarzen. — $Cu(C_7H_{11}O_3)_2$. Hellblauer, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_7H_{11}O_3$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

4. **Amidotrimethyloxybuttersäure** $C_7H_{15}NO_3 = (NH_2).C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)\langle{}^{OH}_{CO_2H}$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$ mit Barythydrat (HEINTZ, *A.* 192, 329). — Man versetzt, nach einstündigem Kochen, die erkaltete Lösung mit soviel $CuSO_4$, dass aller Baryt ausgefällt ist und entzieht dem Niederschlage durch viel kochendes Wasser das Kupfersalz. Letzteres wird mit H_2S zerlegt. — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich (in heifsem nicht viel mehr als in kaltem), fast gar nicht, selbst in kochendem, Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und das Laktid $C_7H_{13}NO_2$.

$C_7H_{15}NO_3.HCl$. — $(C_7H_{15}NO_3)_2.H_2SO_4$. Krystalldrusen, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Cu.C_7H_{13}NO_3 + 2H_2O$. Grünblaue Krystallkörnchen. Sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei 140—145° in CuO und das Laktid $C_7H_{13}NO_2$.

Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Blausäurediacetonamin $(C_6H_{13}NO.HCN).HCl$ mit rauchender Salzsäure (HEINTZ, *A.* 189, 231; 192, 340). — Prismen. Sublimirbar. Schmilzt über 180°. In Wasser ziemlich leicht löslich. Wird beim Kochen mit Baryt allmählich in Amidotrimethyloxybuttersäure übergeführt. — Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ein halbes Molekül HCl. Bei 100—110° entweicht die absorbirte Salzsäure fast vollständig. — Mit salpetriger Säure entsteht Trimethyloxybutylaktid $C_7H_{12}O_3 = (OH)C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)\langle{}^{O}_{CO}$, ein in grofsen rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst.

5. **β-Methylpropyläthylenmilchsäure** ${}^{CH_3}_{C_3H_7}\rangle C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylallylpropylcarbinol $(CH_3)(C_3H_5)C(C_3H_7)OH$ (10 g) mit Kaliumpermanganatlösung (42 Thle. $KMnO_4$, 840 ccm H_2O) in der Kälte (ZEMLIANICIN, *Ж.* 11, 403). ${}^{CH_3}_{C_3H_7}\rangle C(OH)(CH_2.CH:CH_2) + O_5 = C_7H_{14}O_3 + CO_2 + H_2O$. — Syrupartig. — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Wie das Calciumsalz. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Kurze Prismen.

6. **β-Diäthyläthylenmilchsäure** $(C_2H_5)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von (je 8 g) Diäthylallylcarbinol $(C_2H_5)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2)$ mit Chamäleonlösung (32 g $KMnO_4$, 640 ccm H_2O), in der Kälte (SCHIROKOW, *Ж.* 11, 408). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 71—73°.

$Ca(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 110°). Amorph, löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Mikroskopische Nadeln.

7. **Säure** $C_7H_{14}O_3$. Das Anhydrid (Lakton) dieser im freien Zustande nicht existirenden Säure entsteht bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ (FITTIG, *B.* 13, 955). — Es ist flüssig und siedet bei 203—204°.

7. Säuren $C_8H_{16}O_3$.

1. **α-Oxycaprylsäure** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Man lässt gleiche Volume reines, trocknes Oenanthol und wasserfreie Blausäure 24 Stunden in der Kälte stehen und kocht dann ¼ Stunde lang mit dem anderthalbfachen Gewicht Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 103). — Aus α-Bromcaprylsäure und Baryt (LEY, *Ж.* 9, 143). — Grofse Platten. Schmelzp.: 69,5°. In Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° in Oenanthol und Ameisensäure. — Das Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2, Oenanthol und Oenanthsäure (LEY). — Die Salze sind meist schwer löslich, krystallinisch. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{15}O_3$. Siedep.: 229—230° bei 715 mm.

Amid $C_8H_{15}O_2.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. Nitril mit 1½ Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) bei 40° stehen. — Blättchen. Schmelzp.: 150°. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

Nitril (blausaures Oenanthol) $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Man lässt gleiche Volume Oenanthol und wasserfreie Blausäure in der Kälte stehen, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in dem anderthalbfachen Gewicht von HCl (spec. Gew. = 1,19) klar löst. Dann verdampft man im Wasserbade (ERLENMEYER, SIGEL). — Oel; spec. Gew. = 0,9048 bei 17°. Bleibt bei — 16° flüssig. In Wasser löst es sich etwas, leicht in Alkohol und

Aether. Zerfällt bei 110—115° in seine Bestandtheile. Beim Behandeln mit Kalilauge, in der Kälte, wird Blausäure abgespalten. Mit Soda, leichter mit rauch. HCl, geht das Nitril in das Amid über.

2. **Dipropyloxalsäure** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. Nur die **Tetrabromsäure** $C_8H_{12}Br_4O_3 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$ ist bekannt. Sie entsteht durch Addition von Brom an Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3$ (SAYTZEW, *A.* 185, 189). — Krystallinisch erstarrendes Oel.

3. **Diisopropyloxalsäure** (Oxyisocaprylsäure) $[(CH_3)_2.CH]_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Oxaläther, Isopropyljodid und Zink, neben α-Oxyisovaleriansäureäthylester (MARKOWNIKOW, *Z.* 1867, 516). — Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird vom Chromsäuregemisch zu Diisopropylketon $(C_3H_7)_2CO$ oxydirt. Mit HJ entsteht Isopropyljodid (?). Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen H_2SO_4 auf 160° erhält man eine bei 85° siedende Flüssigkeit $(C_7H_{14}?)$.

$Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — Das Zinksalz ist ein flockiger Niederschlag.

4. **α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer kaltgehaltenen Lösung von Diäthylacetessigester $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$, in verdünntem Alkohol, mit Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der Diäthyloxybuttersäure. Das freie Alkali neutralisirt man von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (SCHNAPP, *A.* 201, 65). — Gelblicher Syrup. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Wasser. Bildet bei längerem Stehen im Vacuum Esteranhydride. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in Aldehyd und Diäthylessigsäure. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$.

$Na.C_8H_{15}O_3 + 6H_2O$. Syrup, erstarrt im Exsiccator zu Blättchen. Fast in jedem Verhältniss löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $Cu.C_8H_{14}O_3$. Das Natriumsalz giebt mit $CuSO_4$ einen apfelgrünen, amorphen Niederschlag $[Cu(C_8H_{15}O_3)_2 ?]$, der sich in Wasser löst. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen das basische Salz als dunkelblaues Pulver ab. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. Flockiger, amorpher Niederschlag.

8. Säuren $C_9H_{18}O_3$.

1. **Aethylisoamyloxalsäure** $\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2 \\ CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Oxalsäureäthylester, Jodisoamyl und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure S. 437) (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 6). — Allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$ und $Ag.C_9H_{17}O_3$ sind in Wasser löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_{17}O_3$. Siedep.: 224—225°. Spec. Gew. = 0,9399 bei 13°. FRANKLAND und DUPPA halten diese Säure für einen Aethyläther der Isoamylhydroxalsäure $C_5H_{11}.CH(OC_2H_5)CO_2H$.

2. **β-Dipropyläthylenmilchsäure** $(C_3H_7)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (je 10 g) Allyldipropylcarbinol $(CH_3.CH_2.CH_2).C(OH)(CH_2.CH:CH_2)$ mit Chamäleonlösung (27 g $KMnO_4$, 540 g H_2O) (SCHIROKOW, *Ж.* 11, 406). — Syrup, wenig löslich in kochendem Wasser. — Das Calciumsalz ist in starker Essigsäure löslich (Unterschied und Trennung von Oxalsäure). — $Ag.C_9H_{17}O_3$. Prismatische Krystalle.

9. Säure $C_{12}H_{24}O_3$.

Diisoamyloxalsäure $(C_5H_{11})_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Oxalsäureäthylester, Jodisoamyl und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure) geben Diisoamyloxalsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 8). — Seidenartige Fasern. Schmelzp.: 122°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

$Ba(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_{12}H_{23}O_3$. Siedep.: 262°. Spec. Gew. = 0,9137 bei 13°.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{12}H_{23}O_3$. *Bildung.* Werden äquivalente Mengen von oxalsaurem Isoamylester, Isoamyljodid und Zink gelinde erwärmt und das Produkt mit Wasser destillirt, so entsteht Diisoamyloxalsäureisoamylester, neben einem bei 215—220° siedenden Ester $C_5H_{11}.C_6H_{11}O_2$ (?). — Siedep.: 280—290°.

10. Säure $C_{16}H_{32}O_3$.

Tampicolsäure siehe Tampicin (Glukoside).

11. Säure $C_{17}H_{34}O_3$.

Oxymargarinsäure. *Vorkommen.* Frei, neben Palmitin- und **Margarinsäure**, im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). — Man entfernt die beigemengten Säuren **durch Fällen**, in alkoholischer Lösung, mit Magnesiumacetat und schlägt dann die **Oxymargarinsäure** durch alkoholisches Bleiacetat nieder. — Nadelartige Blättchen. **Schmelzp.: 80°.**

Das Magnesiumsalz krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in Körnern. — $Ag.C_{17}H_{33}O_3$. Amorphe Flocken.

12. Säuren $C_{18}H_{36}O_3$.

Man kennt nur Bromderivate dieser Säuren, welche sich von der **Ricinölsäure** und Ricinelaïdinsäure ableiten (ULRICH, *Z.* 1867, 545).

1. **Säuren** $C_{18}H_{34}Br_2O_3$. Ricinölsäurebromid. Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether. Das Brom kann darin nicht gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Zersetzt sich beim Erwärmen. Geht durch alkoholisches Kali in Bromricinölsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$ über.

Das Kalium- und Ammoniaksalz sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die anderen Salze sind zähe, klebrige Massen.

Ricinelaïdinsäurebromid. Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$.

2. **Säure** $C_{18}H_{33}Br_3O_3$. *Bildung.* Aus Monobromricinölsäure und Brom. Dickflüssiges, äußerst unbeständiges Oel. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° Ricinstearolsäure.

3. **Säure** $C_{18}H_{32}Br_4O_3$. *Bildung.* Aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ und Brom (ULRICH). — Sehr dickflüssiges Oel. Unbeständig. Giebt mit alkoholischem Kali **Octylalkohol** und Ricinstearolsäure (?).

XXIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

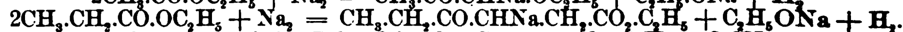
Ebenso wie es ein- und zweiatomige Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ giebt, zerfallen auch die correspondirenden Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ in einbasisch-einatomige und einbasisch-zweiatomige. In den ersteren ist ein Sauerstoffatom (außer der Carboxylgruppe) entweder an ein Kohlenstoffatom (Aldehyd- und Ketonsäuren) oder an zwei Kohlenstoffatome gebunden (Anhydrosäuren).

Aldehydsäure	Ketonsäure	Anhydrosäure
 CHO.CO₂H	 CH₃.CO.CO₂H	 O<(CH₂)(CH.CO₂H)
Glyoxalsäure	Brenztraubensäure	Epihydrincarbonsäure.

Die Aldehydsäuren sind einbasische Säuren, die aber gleichzeitig alle typischen Reaktionen der Aldehyde zeigen. — Die Ketonsäuren entstehen beim Behandeln der (gesättigten) Fettsäureester mit Natrium (GEUTHER).



$$2CH_3.CO.OC_2H_5 + Na_2 = CH_3.CO.CHNa.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa + H_2$$



$$2CH_3.CH_2.CO.OC_2H_5 + Na_2 = CH_3.CH_2.CO.CHNa.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2.$$

Sie entstehen ferner beim Behandeln der Säurecyanide $C_nH_{2n-1}O.CN$ mit HCl, in der Wärme. $CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl$. Beim Operiren in der Kälte bilden sich zunächst die Amide dieser Säuren. $CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.CO.NH_2$.

Ketonsäuren, in denen ein oder zwei hydrogenisirte Kohlenstoffatome zwischen zwei CO-Gruppen stehen, existiren nicht im freien Zustande. Man kennt nur deren Ester: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Durch die beiderseits befindlichen sauren Gruppen (R.CO— und —CO_2R) ist der Wasserstoff an jenem Kohlenstoffatome leicht vertretbar. Beide Wasserstoffatome können gegen Metalle oder Alkyle ausgetauscht werden, aber nur stufenweise, ein Atom nach dem andern. Mit Natrium erhält man z. B. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$, doch kann direkt nicht mehr als ein Natriumatom eingeführt werden. Aus dem Natriumsalz lassen sich durch doppelte Umsetzungen Salze der anderen Basen gewinnen, und beim Behandeln mit Jodüren wird das Natrium durch Alkyle vertreten $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CH_3J = CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. In diesen substituirten Ketonsäuren lässt sich nun abermals ein Natriumatom oder ein Alkyl einführen: man erhält zweifach-substituirte Ketonsäuren. $CH_3.CO.C(CH_3)Na.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Auf Letztere ist Natrium ohne Wirkung. Die Ester der Ketonsäuren zerfallen beim Behandeln mit Baryt (oder sehr verdünnter Kalilauge) in CO_2, Alkohol und Ketone: $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5$.

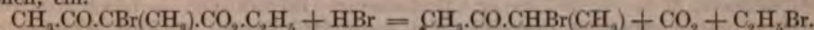
$OH + CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. Mit Natriumalkoholat geben die freien, sowie monosubstituirten Ketonsäureester zunächst das Natriumsalz: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaC_2H_5O = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen mit überschüssiger, sehr concentrirter, alkoholischer Kalilauge tritt Spaltung ein in Alkohol und 2 Mol. Fettsäure. $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + CH(C_2H_5)_2.CO_2K + C_2H_5.OH$ (WISLICENUS, *A.* 190, 257).

Chlor ersetzt leicht den Wasserstoff der $CO.CH_2.CO_2R$-Gruppe. Aus $CH_3CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$; aus $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ entsteht $CH_3.CO.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$.

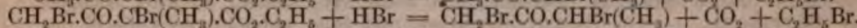
Phosphorsuperchlorid wirkt nicht nur auf die Carboxylgruppe, sondern auch auf das CO ein. Mit Acetylessigäther z. B. erhält man zunächst (wahrscheinlich): $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_2.COCl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene Chlorid verliert aber im Momente der Bildung sofort Salzsäure: $CH_3.CCl_2.CH_2.COCl - HCl = CH_2:CCl.CH_2.COCl$ und $= CH_3.CCl:CH.COCl$ (GEUTHER). Ebenso verhalten sich die Ester der substituirten Ketonsäuren (DEMARÇAY, *B.* 10, 732).

Auch Ammoniak bewirkt nicht nur die Bildung von Amiden der Ketonsäuren, sondern lagert sich auch direkt an die Ester an, unter Wasserabscheidung. $C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5.OH + C_2H_3O.CH(C_2H_5).CONH_2$ und $= C_8H_{15}NO_2 + H_2O$ (GEUTHER).

Die monoalkylirten Acetessigäther liefern mit Brom leicht Substitutionsprodukte. Aus Methylacetessigäther entstehen: $CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$ und $CH_2Br.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Bleiben die Produkte mit der gleichzeitig entstandenen Bromwasserstoffsäure einige Stunden sich selbst überlassen, so tritt Spaltung, unter Bildung von gebromten Ketonen, ein.

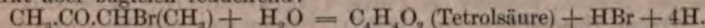


$$CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HBr = CH_3.CO.CHBr(CH_3) + CO_2 + C_2H_5Br.$$

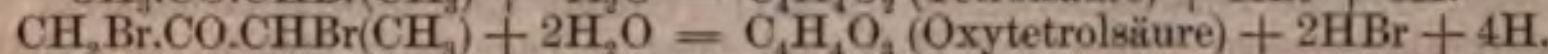


$$CH_2Br.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HBr = CH_2Br.CO.CHBr(CH_3) + CO_2 + C_2H_5Br.$$

Fügt man zu einer Zeit, wo die Spaltung der gebromten Acetäther durch HBr noch keine vollständige ist, dem Gemenge alkoholische Kalilauge hinzu, so entzieht diese das Brom, wirkt aber zugleich reducirend:

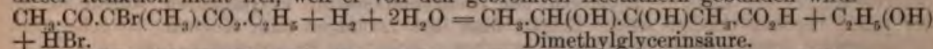


$$CH_3.CO.CHBr(CH_3) + H_2O = C_4H_4O_2 \text{ (Tetrolsäure)} + HBr + 4H.$$



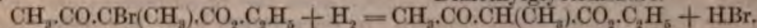
$$CH_2Br.CO.CHBr(CH_3) + 2H_2O = C_4H_4O_3 \text{ (Oxytetrolsäure)} + 2HBr + 4H.$$

Man erhält also Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-4}O_3$. Der Wasserstoff wird bei dieser Reaktion nicht frei, weil er von den gebromten Acetäthern gebunden wird.



$$CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2 + 2H_2O = CH_3.CH(OH).C(OH)CH_3.CO_2H + C_2H_5(OH) + HBr.$$

Dimethylglycerinsäure.



$$CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2 = CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HBr.$$

(DEMARÇAY, *Bl.* 33, 516.)

Eine analoge Bildungsweise von Säuren durch Behandeln von dialkylirten Acetessigäthern mit Brom und alkoholischem Kali gelingt nicht (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 577).

Ketonsäuren, wie z. B. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ existiren im freien Zustande und sind gegen Basen beständig. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in schwach alkoholischer Lösung, gehen alle Ketonsäuren in Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ über.

Die Anhydrosäuren scheinen schwerer reducirt zu werden. Die Epihydrincarbonsäure wird z. B. von Natriumamalgam nicht angegriffen.

1. Säure $C_2H_2O_3$.

Glyoxalsäure $CHO.CO_2H$ s. Oxalsäure.

2. Säuren $C_3H_4O_3$.

1. **Akrylmilchsäure** $CH(OH):CH.CO_2H$ (oder wahrscheinlicher $CHO.CH_2.CO_2H$). *Bildung.* Beim Kochen von β-Chlorakrylsäureester mit Baryt, neben Malonsäure $C_3H_4O_4$ (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 91). — Sehr unbeständige Säure, geht leicht in Malonsäure über. $2C_3H_4O_3 + H_2O = C_3H_4O_4$ (Malonsäure) $+ C_3H_6O_3$ (Aethylenmilchsäure?).

2. **Oxyakrylsäure** (Glycidsäure). *Bildung.* Beim Schütteln von α-Chlormilchsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte (MELIKOW, *B.* 13, 271) und ebenso aus β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 458). — Die freie Säure ist flüssig, stark sauer. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Ihr Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute an. Sie verbindet sich direkt mit Wasser zu Glycerinsäure $C_3H_6O_4$; mit rauchender Salzsäure zu β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (Schmelzp.: 78—79°); mit NH_3 zu Amidomilchsäure.

$Na.C_3H_3O_3 + {}^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure) (E.). — $K.C_3H_3O_3 + {}^1/_2H_2O$. Kugel- oder nierenförmige Krystallaggregate. Zersetzt sich oberhalb 80°. — Das Calciumsalz ist in

Wasser sehr leicht löslich. Durch Alkohol wird es als pulvriger Niederschlag gefällt. Erwärmt man die wässrige Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so geht es in glycerinsaures Calcium über. — $Ag.C_3H_3O_2$. Ziemlich grofse, rhombische Tafeln (aus heifsem Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

3. **Brenztraubensäure** $CH_3.CO.CO_2H$ (BERZELIUS, *Pogg.* 36, 1; BÖTTINGER, *A.* 188, 293). *Bildung.* Bei der Destillation von Traubensäure, Weinsäure (BERZELIUS) oder Glycerinsäure (MOLDENHAUER, *A.* 131, 338). Beim Erhitzen von α-Dichlorpropionsäureäthylester mit Wasser auf 130° (KLIMENKO) oder beim Kochen von α-Dichlorpropionsäure mit Ag_2O (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 264). $CH_3.CCl_2.CO_2H + Ag_2O = CH_3.CO.CO_2H + 2AgCl$. Beim Behandeln von Cyanacetyl mit Salzsäure (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 11, 620, 1563). $CH_3.CO.CN + 2H_2O = CH_3.CO.CO_2H + NH_3$. — *Darstellung.* Man schmilzt mehrere Pfund Weinsäure in einer eisernen Pfanne, unter beständigem Rühren, bis lebhaftes Steigen und Bräunen eintritt. Dann lässt man rasch erkalten, zerschlägt die Säure in Stücke und destillirt aus Retorten (BÖTTINGER, *A.* 172, 240). Das Destillat wird (nicht zu oft) fraktionirt. — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 165°. Bei anhaltendem Erhitzen auf 170° werden Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, Essigsäure, CO_2, Uvinsäure $C_7H_8O_3$ und Citrakonsäure $C_5H_6O_4$ gebildet (BÖTTINGER, *B.* 9, 837, 1823). Spec. Gew. = 1,288 bei 18° (VÖLCKEL, *A.* 89, 65). Riecht nach Essigsäure. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam (WISLICENUS, *A.* 126, 227) oder von Zink und Salzsäure (DEBUS, *A.* 127, 332) in Milchsäure übergeführt. HJ reducirt zu Propionsäure (WISLICENUS). Zink, mit einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäure in Berührung, erzeugt Milchsäure und Dimethylweinsäure $C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER). Brenztraubensäure mit HCl auf 100° erhitzt, zerfällt in CO_2, Brenzweinsäure (CLERMONT, *B.* 6, 72) und wenig Citrakonsäure (BÖTTINGER). — Lässt man Brenztraubensäure mit concentrirter Blausäure und wenig HCl stehen, so wird Milchsäure gebildet (BÖTTINGER). — Aus Brenztraubensäure und PCl_5 entsteht das Chlorid der α-Dichlorpropionsäure (KLIMENKO, *B.* 3, 465). — Salpetersäure oxydirt die Brenztraubensäure zu CO_2 und Oxalsäure; Chromsäure zu CO_2 und Essigsäure. — Schwefelwasserstoff in Brenztraubensäure geleitet, scheidet ein Pulver $C_6H_8SO_5$ ab; H_2S in brenztraubensaures Kali geleitet, erzeugt Thiodilaktylsäure (S. 427). Sättigt man aber eine wässrige Lösung von brenztraubensaurem Silber mit H_2S und lässt 8 Tage lang stehen, so erhält man Essigsäure und nicht flüchtige Thiomilchsäure $C_3H_6SO_2$. — Brenztraubensäure und P_2S_5: BÖTTINGER, *B.* 11, 1352. — Die Salze der Brenztraubensäure krystallisiren, sobald sie in der Kälte bereitet worden sind. Erhitzt man ihre Lösungen zum Kochen, so gehen sie in amorphe, gummiartige Modifikationen über. Auch die Brenztraubensäure geht beim Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen, in einen Syrup über, der nicht flüchtig ist und nur amorphe Salze bildet. Die aus den Salzen der normalen Brenztraubensäure abgeschiedene Säure ist syrupartig. Vielleicht entsteht hierbei eine polymere Modifikation $(C_3H_4O_3)_2$ (?). — Die Salze der Brenztraubensäure werden durch Eisenvitriol roth gefärbt.

Barytwasser erzeugt in Brenztraubensäure einen Niederschlag. Wird derselbe, in Wasser vertheilt, mit CO_2 zerlegt, so geht hydruvinsaures Baryum $Ba.C_6H_8O_7$ in Lösung (BÖTTINGER, *B.* 5, 956). Bei dreitägigem Kochen einer neutralen Lösung von brenztraubensaurem Baryum entstehen CO_2, Essigsäure, Oxalsäure, Brenzweinsäure, Uvinsäure $C_7H_8O_3$ und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ (BÖTTINGER). Beim Kochen von Brenztraubensäure mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Baryt werden CO_2, Essigsäure, Brenzweinsäure und Uvinsäure gebildet (BÖTTINGER, *A.* 172, 241). Kocht man Brenztraubensäure mit überschüssigem Baryt, so erhält man CO_2, Oxalsäure, Uvitinsäure und Essigsäure (FINCKH, *A.* 122, 182; BÖTTINGER, *A.* 172, 253; 188, 313).

Salze: BERZELIUS. — $Sr(C_3H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Schuppen. — $Ba(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Schuppen. Geht bei gelindem Erwärmen in ein Gummi $Ba(C_3H_3O_3)_2 + 2H_2O$ über. — $Zn(C_3H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Schwerlösliches Pulver. — $Pb(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, wird bei 120° braungelb (vergl. MOLDENHAUER, *A.* 131, 338). — Das Kupfersalz ist farblos und schwerlöslich, wird aber beim Trocknen über Schwefelsäure hellblau und ist dann $Cu(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. — $Ag.C_3H_3O_3$. Grofse Schuppen, sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester $CH_3.C_3H_3O_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (OPPENHEIM, *B.* 5, 1051). — Siedep.: 134—137°; spec. Gew. = 1,154 bei 0°. — Es gelingt nicht durch Behandeln von Brenztraubensäure mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure einen Ester darzustellen.

Amid $CH_3.CO.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von durch Eiswasser abgekühltem Cyanacetyl mit der, einem Molekül Wasser genau entsprechenden, Menge Salzsäure (spec. Gew. = 1,2). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 11, 1566) — Dicke Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol und noch weniger in kaltem

Benzol. Leicht löslich in $CHCl_3$ und heifsem Benzol. Schmelzp.: 124—125°. Sublimirt schon von 100° ab. Zerfällt beim Erwärmen mit wenig überschüssiger, verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in NH_4Cl und Brenztraubensäure.

Verbindungen mit Sulfiten. Die Brenztraubensäure verbindet sich direkt mit Sulfiten zu krystallisirten Salzen, die in Wasser leicht löslich und ziemlich beständig sind. Man erhält sie durch Hinzufügen von Brenztraubensäure zu den Lösungen der Sulfite oder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die Lösung von brenztraubensauren Salzen. Die Verbindungen werden durch $BaCl_2$ nicht gefällt und scheiden auf Zusatz starker Mineralsäuren schweflige Säure ab (CLEWING, *J. pr.* [2] 17, 241).

$C_3H_4O_3.NaHSO_3$. Entwickelt beim Kochen mit Wasser SO_2. — $C_3H_4O_3.Na_2SO_3 + H_2O$ (= $C_3H_3NaO_3.NaHSO_3 + H_2O$?). Bläht sich beim Erhitzen schlangenförmig auf. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 26,6 Thle. trocknes Salz. Krystallisirt auch mit $1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_3H_4O_3.KHSO_3$. *Bildung.* Aus concentrirten Lösungen von Brenztraubensäure und K_2SO_3 (oder $KHSO_3$) und bei überschüssiger Brenztraubensäure. — Oktaëder. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 44,9 Thle. — $C_3H_4O_3.K_2SO_3 + H_2O$. *Bildung.* Aus verdünnteren Lösungen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 32,6 Thln. trocknen Salzes. — $C_3H_4O_3.CaSO_3 + \frac{3}{2}H_2O$. Feine Nadeln; sehr beständig. — $Ca(C_3H_3O_3)_2.4Ca\left<\begin{matrix}HSO_3\\C_3H_3O_3\end{matrix}\right. + 24H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 4,1 Thle. — $Ca(HSO_3)_2.4Ca\left<\begin{matrix}HSO_3\\C_3H_3O_3\end{matrix}\right. + 15H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 143 Thle. — $2Sr\left<\begin{matrix}HSO_3\\C_3H_3O_3\end{matrix}\right. + 5H_2O$. — $C_3H_3O_3.Ba(HSO_3)$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 1,7 Thle. und bei 100° 7,5 Thle. Salz.

Ammoniakderivate der Brenztraubensäure 1. **Imidobrenztraubensäure** $C_3H_3NO_3$. *Bildung.* Aus Dibrombrenztraubensäure und wässrigem Ammoniak bei 100° (WICHELHAUS, *B.* 1, 265). — Krystallisirt undeutlich; sehr schwache Säure.

$C_3H_2AgNO_3.AgNO_3$. Käsiger Niederschlag.

2. **Uvitoninsäure** $C_8H_7NO_4$. *Bildung.* Beim Eintragen kleiner Mengen Brenztraubensäure in abgekühltes, alkoholisches Ammoniak fällt das saure Ammoniaksalz nieder, während Essigsäure und andere Körper gelöst bleiben (BÖTTINGER, *A.* 188, 330; *B.* 13, 2032).

Die freie Säure gewinnt man aus dem NH_3-Salz mit Salzsäure; sie stellt ein Krystallpulver dar, das in kaltem Wasser fast gar nicht löslich ist, sich aber leicht in heifsem Anilin und in Mineralsäuren löst. Spurenweis löslich in siedendem Benzol, unlöslich in CS_2. Giebt in wässriger Lösung mit wenig Eisenvitriol eine gelbröthliche Färbung. Schmilzt unter Zersetzung bei 282° (B., *B.* 13, 2048). Mäfsig starke Salpetersäure ist selbst beim Kochen ohne Wirkung. Chromsäure oxydirt zu CO_2, NH_3 und Essigsäure; mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht Pyridintricarbonsäure. — Beim Glühen des Kalksalzes mit Natronkalk wird Pikolin gebildet.

$NH_4.C_8H_6NO_4$. Kreideartiges Pulver. — $Ca.C_8H_7NO_5 + 2H_2O$ oder $+ 5H_2O$. — $Ba.C_8H_7NO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Ag_2.C_8H_7NO_5$. Gelatinöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Aus der Zusammensetzung der Salze folgt, dass die Uvitoninsäure sich wie das Anhydrid einer nicht frei existirenden Säure $C_8H_9NO_5$ verhält.

Brombrenztraubensäure $C_3H_3BrO_3$. a) *Bildung.* Aus Brenztraubensäure, (1 Mol.) Brom und etwas Wasser bei 100° (WICHELHAUS, *B.* 1, 265). — Syrup; zersetzt sich selbst im Vacuum. Zerfällt mit Ag_2O in CO_2 und Essigsäure.

b) Eine isomere(?) **Brombrenztraubensäure** entsteht bei der Zersetzung des Brenztraubensäurebromids (Dibrommilchsäure) $C_3H_4O_3.Br_2$ an feuchter Luft (WISLICENUS, *A.* 148, 218). Die Säure krystallisirt, ist aber sehr unbeständig.

Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3 + H_2O$. Wasserfreie Brenztraubensäure absorbirt bei 0° 1 Mol. Brom und bildet Dibrommilchsäure $C_3H_4Br_2O_3$, einen krystallinischen Körper, der schon durch Wasser in Brombrenztraubensäure und HBr gespalten wird. Mit Natriumamalgam geht er in Milchsäure über (WISLICENUS, *A.* 148, 208). Leitet man Chlorgas in Dibrommilchsäure, so entsteht Dibrombrenztraubensäure (CLERMONT, *Bl.* 19, 103). — Dibrombrenztraubensäure entsteht, neben etwas Pentabromaceton, beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit (2 Mol.) Brom und etwas Wasser auf 100° (WICHELHAUS, *B.* 1, 264). — *Darstellung.* Man tröpfelt (2 Mol.) Brom auf eine im Wasserbade erhitzte Lösung von Brenztraubensäure in dem gleichen Gewichte Wasser. Die Flüssigkeit wird abgekühlt, die abgeschiedenen Krystalle von Tribrombrenztraubensäure abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet, bis es um $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes abgenommen hat. Man gewinnt durch Abkühlung abermals etwas Tribromsäure. Das Filtrat wird im Wasserbade völlig verdunstet, der Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren gebracht, abgepresst, in Wasser ge-

löst und im Vacuum verdunstet (GRIMAUX, *Bl.* 21, 391). — Monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1879, 609), die an der Luft verwittern; schmilzt wasserfrei bei 89—91° (WICHELHAUS), 93° (CLERMONT). Löslich in Wasser und Aether. Wird von Silberoxyd, in der Kälte, in Mesoxalsäure (?) übergeführt; NH_3 erzeugt Imidobrenztraubensäure. — Mit Baryt entsteht Tartronsäure $C_3H_4O_5$ (GRIMAUX, *B.* 10, 903).

Tribrombrenztraubensäure $C_3HBr_3O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Brenztraubensäure (oder Milchsäure) bei 100° (GRIMAUX, *Bl.* 21, 393). Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO, *Ж.* 8, 125). — Blättchen; Schmelzp.: 104°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Ammoniak oder Bleizucker sofort in Bromoform und Oxalsäure. $C_3HBr_3O_3 + H_2O = CHBr_3 + C_2H_2O_4$. Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein.

Aethylester $C_2H_5.C_3Br_3O_3$. Große, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—97°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem, leicht in Aether (KLIMENKO).

Thiobrenztraubensäure $C_3H_4O_2S.C_3H_4O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in Brenztraubensäure fällt ein Pulver $C_6H_8O_5S$ heraus (BÖTTINGER, *A.* 188, 325). — Aeußerst leicht löslich in Wasser; schmilzt unter Zersetzung bei 87°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von H_2S und Brenztraubensäure. Beim Kochen mit HJ wird Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$ gebildet.

3. **Akrylcolloïde** $(C_3H_4O_3)_x$. Siehe S. 361.

3. Säuren $C_4H_6O_3$.

1. **Oxycrotonsäure** $CH_2:C(CO_2H).CH_2(OH)$ (?). *Bildung.* α-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl.CH_2Cl$ wird mit KCy und Alkohol gekocht und die gebildeten Cyanüre durch Aetzkali zerlegt. Man erhält Tricarballylsäure und wenig Oxycrotonsäure, welche man durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker trennt. Tricarballylsäure fällt aus, Oxycrotonsäure bleibt in Lösung (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + KCy = CH_2:C(CN).CH_2Cl + KCl$ und $C_3H_4Cl.CN + 3H_2O = C_4H_6O_3 + NH_3 + ClH$. — Syrup.

Das Baryumsalz ist ein Syrup; das Bleisalz krystallisirt in breiten Nadeln. — $Ag.C_4H_5O_3$. Käsiger Niederschlag.

2. **Epihydrincarbonsäure** $\overset{.O.}{CH_2.CH}.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und KCy wird Epihydrincyanid bereitet und dieses durch Säuren zerlegt (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 82). — *Darstellung.* Man gießt 20 g Epichlorhydrin in die Lösung von 15 g (alkalifreiem) Cyankalium in 60 g Wasser und kühlt ab. Das ausgeschiedene Epihydrincyanid kocht man mit roher, rauchender Salzsäure (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 295). — Lange Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem. Schmelzp.: 225°. Verbindet sich nicht mit Chloracetyl, $NaHSO_3$ oder HCl. Natriumamalgam, sowie Zinn und Salzsäure, sind ohne Wirkung. Mit HJ entsteht bei 160° Buttersäure.

Das Bleisalz wird durch Fällung in breiten Blättchen erhalten. — $Ag.C_4H_5O_3$. Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5O_3$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin, Chlorameisenester und (einprocentigem) Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2225). $C_3H_5ClO + Cl.CO_2.C_2H_5 + 2Na = 2NaCl + C_4H_5O_3.C_2H_5$. — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145—150°; spec. Gew. = 0,9931 bei 21,5°. Zerfällt durch concentrirte Kalilauge in CO_2, Weingeist und Allylalkohol.

Nitril (Epicyanhydrin) $C_3H_5O.CN$. Breite Prismen. Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol.

3. **Itabrenztraubensäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Itaweinsäure $C_5H_8O_6$ (WILM, *A.* 141, 37). — Zähflüssig, unzersetzt flüchtig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$Ba(C_4H_5O_3)_2$ (bei 100°). Amorph, glasig. — $Pb(C_4H_5O_3)_2$. Amorph; ist nach dem Trocknen sehr schwer löslich in Wasser.

4. **Propionylameisensäure** $CH_3.CH_2.CO.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht beim Behandeln von Propionylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121). $CH_3.CH_2.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CH_2.CO.CO_2H + NH_4Cl$. — *Darstellung.* Gut gekühltes Propionylcyanid wird mit der 1 Mol. H_2O entsprechenden Menge höchst concentrirter Salzsäure versetzt und das nach einiger Zeit erstarrte Gemisch ½—1 Stunde lang mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) erwärmt. Die freie Säure wird durch Aether ausgezogen und von etwas beigemengter

Propionsäure, durch Fraktioniren im Vacuum, befreit. — Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet unzersetzt bei 74—78° (bei 25 mm). Spec. Gew. = 1,200 bei 17,5°. Wird von Natriumamalgam in α-Oxybuttersäure übergeführt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich.

$Ba(C_4H_5O_3)_2 + H_2O$. Kleine, flache Prismen; in Wasser nicht leicht löslich. — AgĀ. Nadeln; mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Scheidet beim Kochen mit Wasser Silber ab.

Amid $C_4H_5O.NH_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Propionylcyanid mit rauchender Salzsäure in der Kälte (CLAISEN, MORITZ). — Flache Prismen und Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether.

5. **Acetylessigsäure** $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ (GEUTHER, *J.* 1863, 323; *Z.* 1866, 5; WISLICENUS, *A.* 186, 161).

Vorkommen. Gebunden, wahrscheinlich als Natriumsalz, im Harn bei Diabetes mellitus (GEUTHER; RUPSTEIN, *Fr.* 14, 419). Bei der Zersetzung des Salzes erscheint dann Aceton im Harne. — *Bildung.* Natrium wirkt auf Essigsäureester nach der Gleichung ein: $2CH_3.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na + H_2$. Aus Methylacetat entsteht $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$ u. s. w. Durch Zerlegen der Natriumverbindung mit Essigsäure gewinnt man den freien Acetessigester.

Methylester $CH_3.C_4H_5O_3$ (BRANDES, *Z.* 1866, 454). — Siedep.: 169—170° (cor.); spec. Gew. = 1,037 bei 9°. Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelkirschroth. Zerfällt beim Kochen mit starken Basen oder Säuren in CO_2, Aceton und Holzgeist.

$CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen damit in CO_2, Aceton und Holzgeist. In Aether schwer löslich, leichter in alkoholhaltigem. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 170° destilliren Methylacetat und acetessigsaures Methyl über. — $Cu(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$ wird durch Lösen von acetessigsaurem Methyl in Barytwasser und Hinzufügen von Kupferacetat erhalten. — Blassgrüne Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5O_3$. *Darstellung.* Zu einem Kilo reinem (wiederholt über Natrium destillirtem) Essigäther giebt man 100 g Natrium in erbsengroßen Stücken. Lässt die Wärmeentwickelung nach, so erhitzt man (noch 2—2½ Stunden lang) im Wasserbade (am Kühler) bis zur völligen Lösung des Metalls. In die noch warme Masse werden 550 g 50 procentiger Essigsäure und nach dem Erkalten ½ Liter Wasser zugegossen. Man schüttelt, hebt die obere Schicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser und destillirt zunächst aus dem Wasserbade und dann über freiem Feuer. Man fängt von 100—130°, 130—165°, 165—175°, 175—185°, 185—200° auf und fraktionirt dreimal. Ausbeute: höchstens 175 g von 175—185° siedendes Produkt. Das unter 100° Siedende, durch Kochsalzlösung vom Alkohol befreit und über $CaCl_2$ entwässert, liefert 350—400 g reinen Essigäther zurück (CONRAD, *A.* 186, 214). — Siedep.: 180,8° (cor.); spec. Gew. = 1,03 bei 5° (GEUTHER). Siedep.: 180,6—181,2° bei 754 mm; spec. Gew. = 1,0256 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 27). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in CO_2, Aceton, Weingeist und wenig Essigsäure. Natriumamalgam reducirt zu β-Oxybuttersäure. — Mit PCl_5 erhält man die Chloride zweier Chlorcrotonsäuren: $CH_2:CCl.CH_2.COCl$ und $CH_3.CCl:CH.COCl$. — Verdünnte Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* 9, 1098). — Beim Erhitzen mit Anilin werden Aceton, Alkohol und Diphenylharnstoff $CO.(N.C_6H_5H)_2$ gebildet (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1098). — Beim Behandeln mit Jodallyl und Zink entstehen Allyl- und Diallylacetessigester (O. HOFMANN, *A.* 201, 85). — Acetessigester verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure.

$Na.C_6H_9O_3$. *Bildung:* Aus Essigäther und Natrium; entsteht auch aus Essigäther und Natriumalkoholat bei 130° (GEUTHER, *Z.* 1868, 652); oder aus Acetylessigester und Natrium oder Natriumalkoholat. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na.C_2H_5O = CH_5.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + C_2H_6O$. Acetessigester nimmt nur ein Atom Natrium auf (WISLICENUS). — *Darstellung:* Man löst 10 Thle. Natrium in 100 Thln. absolutem Alkohol, gießt das gleiche Volumen wasserfreien Aethers hinzu und hierauf allmählich ein Gemisch von 56,5 Thln. Acetessigester und 56,5 Thln. trocknen Aethers. Man schüttelt nun heftig mit 2 Thln. Wasser und saugt die gefällte Natriumverbindung ab. Dieselbe wird im Vacuum getrocknet. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter Essigsäure und gewinnt daraus durch Destillation wieder Acetessigester (HARROW, *A.* 201, 143). — Lange Nadeln, wenig löslich in Aether. Zersetzt sich an feuchter Luft; zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Natriumalkoholat in Aceton, Soda, Acetessigester, Natriumacetat und dehydracetsaures Natrium. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 100—200° werden Acetessigester und Essigester gebildet. Mit CH_3J, C_2H_5J u. s. w. entstehen Methylacetessigester u. s. w. Mit Chloressigester erhält man Acetylbernsteinsäureester $CH_3.CO.CH\langle^{CH_2.CO_2.C_2H_5}_{CO}$.

Jod erzeugt Diacetylbernsteinsäureester $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\\ \cdot\\ CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. Chloroform liefert m-Oxyuvitinsäureester $C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$. — $Mg.(C_6H_9O_3)_2$. Entsteht beim Fällen von Acetessigester mit Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak. — Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Aether in Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (CONRAD, *A.* 188, 269). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser löslich. — $Hg(C_6H_9O_3)_2$ wird aus dem Natriumsalz und Sublimat gewonnen. Amorph, unlöslich (LIPPMANN, *Z.* 1869, 29; vgl. HELLON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701). — $Al(C_6H_9O_3)_3$. Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 76° und sublimirt unzersetzt. — $Co(C_6H_9O_3)_2$. Rosenrother Niederschlag, löslich in heißem Benzol und Aether. — $Ni(C_6H_9O_3)_2$. Grüner, schwammiger Niederschlag. — $Cu(C_6H_9O_3)_2$. *Bildung:* Aus Acetessigester und ammoniakalischem Kupfervitriol. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Benzol, Aether, CS_2, Alkohol und daraus in grünen Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 182° und sublimirt theilweise bei 178°.

Chloracetessigester $C_2H_3O.CHCl.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Acetessigester und 1 Mol. $SO_2.Cl_2$ (ALLIHN, *B.* 11, 568) $C_4H_5O_3.C_2H_5 + SO_2Cl_2 = C_4H_4ClO_3.C_2H_5 + HCl + SO_2$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,19 bei 14° (gegen Wasser von 17,5°). — Geht durch mehr $SO_2.Cl_2$ in Dichloracetessigester über. Alkoholisches Kali scheidet Chloressigsäure ab.

Metallsalze. Man stellt sie dar durch Schütteln von Acetmonochloressigester mit ammoniakalischen Metallsalzlösungen. Das Kupfersalz ist am beständigsten. Das Metall vertritt in diesen Salzen das neben dem Chlor noch vorhandene Wasserstoffatom: Acetdichloressigester liefert keine Metallsalze (ALLIHN, *B.* 12, 1298). — $Mg(C_6H_8ClO_3)_2$. Weißes Pulver, leicht löslich in heißem Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. — $Co(C_6H_8ClO_3)_2$. Hellrosenrothes Pulver. — $Ni(C_6H_8ClO_3)_2$. Hellgrünes Pulver. — $Cu(C_6H_8ClO_3)_2$. Grünes Pulver, krystallisirt aus CS_2 in grünen, vierseitigen Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Aceton.

Dichloracetessigester $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Acetessigsäureester (CONRAD, *A.* 186, 232). — Siedep.: 205—207°; spec. Gew. = 1,293 bei 16° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170—180° in CO_2, Alkohol und Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$. Aetzkali spaltet in Essigsäure und Dichloressigester.

Dichloracetessigsaures Isoamyl siehe S. 447.

Dibromacetessigesterbromid $CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5.Br_2$. *Bildung.* Aus Acetessigester und Brom (CONRAD). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,320 bei 21° (gegen Wasser von 17,5°). — Beim Bromiren von Acetessigester in ätherischer Lösung entsteht zunächst öliges, nicht flüchtiges Bromid $(CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5).Br_2$ (LIPPMANN, *Z.* 1869, 29).

Nitrosoacetessigester $C_6H_9NO_4$. *Bildung.* Eine Lösung von Acetessigester in sehr verdünnter Kalilauge wird mit Kaliumnitrit vermischt und unter Abkühlung verd. H_2SO_4 hinzugefügt. Man übersättigt mit Kali, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus (V. MEYER, *B.* 10, 2076). $C_6H_{10}O_3 + NHO_2 = C_6H_9NO_4 + H_2O$. — Säulen (aus Chloroform). Schmelzp.: 52—54°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; schwieriger in Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reagirt sauer; wird von Chloracetyl nicht angegriffen. Mit Phenol und conc. H_2SO_4 entsteht eine intensiv rothe Lösung (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 320).

Amidoacetessigester $C_6H_{11}NO_3 = C_2H_3O.CH(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in Acetessigester (PRECHT, *B.* 11, 1194). — Kurze, dicke, monokline Prismen. Schmelzp.: 25—37°. Nicht flüchtig; unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse löslich in Alkohol oder Aether. Sehr zerfließlich.

Thiocarbacetessigester $C_7H_8SO_3 = C_2H_3O.C(CS).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit CS_2 und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° und Auskochen des Produktes mit Alkohol. $C_6H_{10}O_3 + CS_2 + PbO = C_7H_8SO_3 + PbS + H_2O$ (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 703). — Kleine, strohgelbe Nadeln. Wird bei 152° weich und schmilzt bei 156—162°.

Thiorufinsäure $C_{10}H_{14}S_3O_4 = C_2H_3O.C{<}\begin{matrix}CS_2.H\\ CSO.C_2H_5\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Man erhält das Natriumsalz $C_{10}H_{13}NaS_3O_4$ beim Uebergießen von rohem (natriumalkoholathaltigen) Natriumacetessigester mit Schwefelkohlenstoff und Waschen des Niederschlages mit kaltem Wasser (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701). $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CS_2 = C_2H_3O.$

$CH(CS_2Na).CO_2C_2H_5$ und dieses verbindet sich mit xanthogensaurem Natrium zu $C_{10}H_{13}NaS_3O_4$. $C_2H_5O.CH(CS_2Na).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CS_2Na = C_{10}H_{13}S_3O_4.Na + NaHS$.

Die freie Säure (aus dem Natriumsalz mit HCl gefällt) bildet dunkelorangerothe Schuppen. In Wasser kaum löslich, sehr leicht in Alkohol oder Essigsäure. Letztere Lösungen zersetzen sich beim Kochen.

$Na.C_{10}H_{13}S_3O_4$. Ziegelfarbene Nadeln; beim Kochen mit Natron entweicht Alkohol, und man erhält das Natriumsalz einer orangerothen, in Wasser sehr leicht löslichen, Säure.

Acetessigsäureisobutylester $C_4H_9.C_4H_5O_3$. *Bildung.* Aus essigsaurem Isobutyl und Natrium (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* 9, 1097). — Siedep.: 202—206°; spec. Gew. = 0,979 bei 0°; = 0,932 bei 23°.

Acetessigsäureisoamylester $C_5H_{11}.C_4H_5O_3$. *Bildung.* Aus essigsaurem Isoamyl und Natrium (CONRAD, *A.* 186, 228). — Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,954 bei 10° (gegen Wasser von 17,5°). — Geht beim Behandeln mit Chlor in

Dichloracetessigsaures Isoamyl $C_2H_3O.CCl_2.CO_2.C_5H_{11}$ über (CONRAD, *A.* 186, 243). — Oelig.

4. Säuren $C_5H_8O_3$.

1. **Methylacetessigsäure** (α-Acetylpropionsäure) $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.H$. *Bildung.* Die Ester entstehen aus Natriumacetessigester und Jodmethyl.

Methylester $CH_3.C_5H_7O_3$ (BRANDES, *Z.* 1866, 458). *Darstellung.* Die substituirten Acetessigester werden am zweckmäſsigsten so dargestellt, dass man die theoretische Menge Natrium in der 10—12 fachen Menge (käuflichen) absoluten Alkohols löst, nach eingetretener Abkühlung den Acetessigester und unmittelbar darauf die organische Halogenverbindung (CH_3J u. s. w.) zufügt. Man giebt von Letzterer bis zu neutraler Reaction hinzu, destillirt den meisten Alkohol im Wasserbade ab und fügt zum Rückstande Wasser, bis alles Natriumhaloïd gelöst ist (CONRAD, LIMPACH, *A.* 192, 153). — Siedep.: 177,4° (cor.); spec. Gew. = 1,020 bei 9°. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_7O_3$. Siedep.: 186,8; spec. Gew. = 1,009 bei 6°. Färbt sich mit Eisenchlorid tief blau (GEUTHER, *J.* 1865, 303). — Wird von Natriumamalgam in α-Methyl-β-Oxybuttersäure übergeführt (ROHRBECK, *A.* 188, 231). Zerfällt mit Kali in Alkohol, CO_2 und Methyläthylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_3$ (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 335). Giebt in überschüssiger, verdünnter, wässriger Kalilauge gelöst mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure Nitrosomethyläthylketon (MEYER). $C_2H_3O.CH(CH_3)CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = C_2H_3O.C(NO)(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.CO.CH(NO)CH_3$. Wendet man alkoholisches Kali (nur 1 Mol.) an, so wird α-Nitrosopropionsäureester gebildet.

2. **β-Acetylpropionsäure** (Levulinsäure) $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Bildung. Beim Kochen von Acetylbernsteinsäureester mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure, neben wenig Bernsteinsäure (CONRAD, *A.* 188, 222). $C_2H_3O.CH.(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + CO_2 + C_2H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$. — Bei anhaltendem Kochen von Levulose, Inulin, Rohrzucker (GROTE, TOLLENS, *A.* 175, 181), Filtrirpapier, geschliffenem Tannenholz, Carragheenmoos (BENTE, *B.* 8, 416), oder linksdrehendem, arabischen Gummi (BENTE, *B.* 9, 1157) mit sehr verdünnter Schwefelsäure. $C_6H_{12}O_6$ (Levulose) $= C_5H_8O_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ H_2O$. Glukose giebt keine Levulinsäure. — *Darstellung.* Ein Gemisch von 500 g Rohrzucker, 1 Liter Wasser und 250 ccm rohe Salzsäure wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch braune, flockige Absätze sich bilden. Dann verdunstet man die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade und schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether. Der Aether wird abgedunstet und der Rückstand destillirt (CONRAD, *B.* 11, 2178). — Blättchen; Schmelzp.: 32,5—33°. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 1,135 bei 15° (C.). Zerflieſslich; wird von Brom in der Kälte nicht angegriffen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen hauptsächlich nur CO_2 und Essigsäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure werden aber CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure, neben Blausäure erhalten (TOLLENS, *B.* 12, 334).

Salze: NÖLDECKE, *A.* 147, 228. — $K.C_5H_7O_3$ (über Schwefelsäure). Sehr zerflieſsliche Warzen. — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, sehr löslich in Wasser (TOLLENS, GROTE; CONRAD). — $Zn(C_5H_7O_3)_2$ (bei 97° getrocknet). Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_5H_7O_3)_2$. Krystallinisch. — $AgC_5H_7O_3$ (charakteristisch). Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus Wasser in Blättchen; löslich in 150 Thln. Wasser bei 17° (T., Gr.). (Lösungscoëfficient = 0,87 bei 20°, = 0,89 bei 22° CONRAD, *B.* 11, 2179).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_7O_3$. Siedep.: 203—205° (C., *A.* 188, 225).

3. **Säure aus Muconsäure** (?). *Bildung.* Beim Kochen von **Muconsäure** $C_6H_6O_4$ mit Baryt neben CO_2, Essigsäure und Bernsteinsäure (LIMPRICHT, 165, 276). $C_6H_6O_4 + H_2O = C_5H_8O_3 + CO_2$.

4. **Chlorangelaktinsäure** $C_5H_7ClO_3 = CH_3.CCl:CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_7Cl_3O_3$ (S. 433) mit Zink und Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 100). — Krystallinisch; Schmelzp.: 116—116,5°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, schwer in C_6H_6, $CHCl_3$, CS_2. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1496).

ZnĀ₂. In Wasser leicht löslich. — CuĀ₂. Hellblaues Pulver, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. — AgĀ. Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_6ClO_3$. Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 230°.

Isobutylester $C_4H_9.C_5H_6ClO_3$. Oel; Siedep.: 235—240°.

Chlorid. Beim Behandeln von Chlorangelaktinsäure mit 2 Mol. PCl_5 entsteht das Chlorid der Dichlorangelikasäure $C_5H_5Cl_2O.Cl$.

5. **Säuren** $C_5H_4Cl_4O_3$ und $C_5H_4Br_4O_3$, Additionsprodukte von Chlor oder Brom an Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$.

5. Säuren $C_6H_{10}O_3$.

1. **Dimethylacetessigsäureester** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Natriumverbindung des Methylacetessigesters und Jodmethyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 328). — Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,9913 bei 16°. Wird von Kalilauge langsam, von Barytwasser leicht zersetzt in Alkohol, CO_2 und Methylisopropylketon.

2. **Aethylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.H$.

Methylester $CH_3.C_6H_9O_3$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigsäuremethylester und Jodäthyl (BRANDES, *Z.* 1866, 457). — Siedep.: 189,7° (cor.); spec. Gew. = 0,995 bei 14°. Lässt man den Ester mit 4 Vol. concentrirtem Ammoniak 14 Tage lang stehen, so scheidet sich ein Oel $C_7H_{13}NO_2$ ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Stehen über Schwefelsäure Krystalle von $C_5H_9NO_2$.

Das Oel $C_7H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 - H_2O$ ist vielleicht Aethylimidoäthylidenessigester $CH_3.C(NH).CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und verdickt sich an der Luft.

Die Krystalle $C_5H_9NO_2 = CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 - C_2H_5.OH$ bestehen aus seideglänzenden Nadeln, die nach Acetamid riechen und bei 82—83° schmelzen. — Die angeführte Formel ist sehr unwahrscheinlich. Vermuthlich wirkt das Ammoniak nach der Gleichung: $CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 = CH_3.OH + C_6H_9O_2.NH_2$ und die Krystalle sind also das **Amid der Aethylacetessigsäure** (siehe unten).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_9O_3$ (GEUTHER, *J.* 1863, 324; FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 215; WISLICENUS, *A.* 186, 187). — *Darstellung:* MILLER, *A.* 200, 281. — Siedep.: 195 bis 196° (cor. 198°); spec. Gew. = 0,998 bei 12° (G.); = 0,9834 bei 16° (F., D.). In Wasser fast unlöslich. Färbt sich mit Eisenchlorid blau; zerfällt mit Baryt oder alkoholischem Kali leicht in Alkohol, CO_2 und Methylpropylketon $CH_3.CO.CH_2.C_2H_5$. — Natrium löst sich unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von $C_2H_3O.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5$. Dasselbe Natriumsalz entsteht aus Aethylacetessigester und Natriumalkoholat, in der Kälte (W.). Erhitzt man aber Aethylacetessigester mit trocknem Natriumalkoholat, so tritt Spaltung in Essigäther und Buttersäureester (Aethylessigsäureäthylester) ein. $C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + (C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Daneben werden kohlensaures, essigsaures und buttersaures Natrium erhalten, aber kein dehydracetsaures Salz (W.). Durch Natriumamalgam geht Aethylacetessigester in α-Aethyl-β-Oxybuttersäure über. Giebt in Kali gelöst, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, Nitrosomethylpropylketon (V. MEYER).

Ammoniakderivate (GEUTHER). Aus Aethylacetessigester und conc. Ammoniak entstehen, in der Kälte, der in Wasser unlösliche Imidosäureäthylester $C_8H_{15}NO_2$ ($= C_2H_5.C_6H_9O_3 + NH_3 - H_2O$) und das in Wasser lösliche Amid $C_6H_{11}NO_2$ ($= C_2H_5.C_6H_9O_3 + NH_3 - C_2H_5.OH$).

Der **Imidoäthylidenäthylessigester** $CH_3.C(NH).CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (?) krystallisirt in monoklinen Tafeln, die bei 59,5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht pfeffermünzartig. Zerfällt mit Wasser, rascher mit verdünnter Salzsäure, in der Kälte, in Ammoniak und Aethylacetessigester (GEUTHER, *Z.* 1871, 247).

Amid der Aethylacetessigsäure $C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO.NH_2$. Löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 90°. Sublimirt bei 100° in langen Nadeln. Entsteht auch beim

Erhitzen des Imidsäureesters mit Wasser auf 100—130° (GEUTHER, *Z.* 1071, 247). $C_8H_{15}NO_2 + H_2O = NH_3 + C_2H_5.C_6H_9O_3 = C_2H_5OH + C_6H_9O_2.NH_2$. — Erhitzt man Aethylacetessigester mit 4—5 Vol. conc. Ammoniak auf 100—120°, so erhält man CO_2, Methylpropylketon und Diäthylacetessigester $C_{10}H_{18}O_3$. Da dieselben Produkte beim Erhitzen vom (unlöslichen) Imidsäureester entstehen, so hat man wahrscheinlich $C_2H_5.C_6H_9O_3 + NH_3 = C_8H_{15}NO_2 + H_2O$; $C_8H_{15}NO_2 + C_2H_5.C_6H_9O_3 = C_2H_5.C_6H_8(C_2H_5)O_3 + C_6H_{11}NO_2$ und $C_6H_{11}NO_2 + H_2O = CO_2 + CH_3.CO.C_3H_7 + NH_3$.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_6H_9O_3$ (CONRAD, *A.* 186, 228). Siedep.: 233—236°; spec. Gew. = 0,937 bei 26° (gegen Wasser von 17,5°). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Monochloräthylacetessigsäure (CONRAD, *A.* 186, 241).

Aethylester $C_2H_3O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylacetessigester. — Siedet unter Zersetzung bei 215—220°. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° in CO_2, Alkohol und Methylchlorpropylketon $C_2H_5.CHCl.CO.CH_3$.

Isoamylester $C_2H_3O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_5H_{11}$. Flüssig.

3. **Propionylpropionsäure** $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $C_2H_5.C_6H_9O_3$ entsteht aus Propionsäureester und Natrium (OPPENHEIM, HELLON, *B.* 10, 699). — Siedep.: 199°; spec. Gew. = 0,9948 bei 0°, = 0,9827 bei 15°. Verbindet sich nicht mit Quecksilberoxyd. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

4. **Oxyhydrosorbinsäure.** *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dibromcapronsäure (gebildet aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit Wasser (FITTIG, *A.* 200, 57). Das Reaktionsprodukt wird durch Destillation mit Wasser von Sorbinsäure befreit und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig.

$Ca(C_6H_9O_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen.

6. Säuren $C_7H_{12}O_3$.

1. **Methyläthylacetessigsäureäthylester** $CH_3.CO.C\langle{}^{CH_3}_{C_2H_5}.CO_2.C_2H_5$ (SAUR, *A.* 188, 257). *Bildung.* Aus Natriumäthylacetessigester und Jodmethyl. — Siedep.: 198°; spec. Gew. = 0,947 bei 22°, gegen Wasser von 17,5°. Mischt sich nicht mit Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Natrium wirkt nicht ein. Beim Destilliren mit trocknem (alkoholfreiem) Natriumalkoholat (zu gleichen Molekülen) gehen Essigäther und Methyläthylessigsäureäthylester ${}^{CH_3}_{C_2H_5}\rangle CH.CO_2.C_2H_5$ über.

2. **Isopropylacetessigsäureäthylester** (α-Acetylisovaleriansäureester) $C_2H_3O.CH(CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}).CO_2.C_2H_5 = (CH_3)_2.CH.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigester und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 78). — Siedep.: 201° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,98046 bei 0°. Färbt sich mit Eisenchlorid blass-rothviolett (DEMARÇAY, *Bl.* 27, 224).

3. **α-Allyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(C_3H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Allylacetessigester und Natriumamalgam (ZEIDLER, *A.* 187, 45). — Syrup, mit Wasser mischbar. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig.

$Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Körner, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{11}O_3.Zn(OH)$. Kleine Krystallkörner, löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol.

7. Säuren $C_8H_{14}O_3$.

1. **Diäthylacetessigester** $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumäthylacetessigester und Jodäthyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 211). — Siedep.: 218° (WISLICENUS, *A.* 186, 191); spec. Gew. = 0,9738 bei 20° (F., D.). Zerfällt mit Baryt in CO_2, Alkohol und das Keton $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. — Natrium ist ohne Wirkung. Beim Destilliren mit trocknem Natriumäthylat (gleiche Moleküle) erhält man wesentlich Diäthylessigsäureester $C_6H_{11}O_2.C_2H_5$, daneben Essigäther, Natriumacetat und wenig kohlensaures und diäthylessigsaures Natrium (W.).

Bei der Einwirkung von $\frac{1}{4}$ Thl. Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Thl. Chlorameisensäureäthylester und 2 Thle. Aethyljodid wird ebenfalls Diäthylacetessigester gebildet. Daneben entstehen Kohlensäureäthylester und zwei ölige Flüssigkeiten: 1. $C_9H_{18}O_2$ — Siedep.: 182,5° (cor.); spec. Gew. = 0,898 bei 12°, und 2. $C_{20}H_{34}O_2$ — siedet nicht unzersetzt bei 249°; spec. Gew. = 0,934 bei 12° (MATTHEY, *J. pr.* [2] 6, 160).

2. **Isobutylacetessigester** $C_2H_3O.CH\left(CH.CH_2<{CH_3 \atop CH_3}\right).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigäther und Jodisobutyl (ROHN, *A.* 190, 306; vgl. MIXTER, *B.* 7, 501). — Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 0,951 bei 17,5° (R.). — Zerfällt mit Baryt in CO_2, Alkohol und Methylisoamylketon, Isobutylessigsäure und Essigsäure.

Gebromter Isobutylacetessigester $C_{10}H_{17}BrO_3$. *Darstellung.* Man versetzt den auf —20° abgekühlten Isobutylacetessigester mit kleinen Mengen Brom (DEMARÇAY, *Bl.* 31, 513). — Uebergießt man das Rohprodukt mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali und destillirt mit Wasser, so verflüchtigt sich mit dem Alkohol Methylisoamylketon $CH_3.CO.C_5H_{11}$. Die alkalische Lösung, mit H_2SO_4 angesäuert (und mit Wasser destillirt), liefert im Destillat eine ölige Schicht, gebildet aus Isobutylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ und Methylisobutylglycerinsäure $C_8H_{16}O_4$, während in der wässrigen Schicht Essigsäure enthalten ist. (Man trennt die beiden Säuren $C_6H_{12}O_2$ und $C_8H_{16}O_4$ durch Behandeln mit Alkohol und H_2SO_4 und Fraktioniren der gebildeten Ester.) Im Destillationsrückstand bleiben Glykolsäure $C_2H_4O_3$, Heptinsäure $C_7H_{10}O_2$, Oxyheptinsäure $C_7H_{10}O_3$ und die größte Menge der Methylisobutylglycerinsäure. Man schüttelt diesen Rückstand mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser. Das beim Erkalten Auskrystallisirende bringt man auf die Filterpumpe, wobei die ölige Methylisobutylglycerinsäure durchs Filter geht. Zurück bleiben Heptin- und Oxyheptinsäure, die man durch $CHCl_3$ trennt, in welchem nur die Heptinsäure löslich ist.

8. Säure $C_{10}H_{18}O_3$.

Isovalerylisovaleriansäureäthylester $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH.\left(CH{CH_3 \atop CH_3}\right).CO_2.C_2H_5$.

Bildung. Aus Isovaleriansäureäthylester und Natrium, neben anderen Produkten (siehe isovaleriansaures Aethyl, (GREINER, *Z.* 1866, 461). — *Darstellung.* Isovaleriansäureäthylester wird mit dem gleichen Volumen Aether vermischt und (16%) Natrium eingetragen. Man destillirt den Aether ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Hierbei wird ein Oel abgeschieden, das aus den Condensationsprodukten des Isovaleraldehyds besteht. Die wässrige Flüssigkeit schüttelt man zunächst mit Aether aus und säuert dann mit Essigsäure an. Es erhebt sich eine neue Schicht, die man durch Ausschütteln mit Aether auszieht. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Gemenge von viel fester Divalerylendivaleriansäure $C_{20}H_{34}O_3$ und wenig flüssigem Isovalerylisovaleriansäureester. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Ester rein erhalten. — Firnissartige, in der Wärme dickölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Treibt Kohlensäure aus deren Salzen aus. — Die Salze sind harzig.

9. Säuren $C_{11}H_{20}O_3$.

1. **Heptylacetessigester** $C_{13}H_{24}O_3 = C_2H_3O.CH(C_7H_{15}).CO_2C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen gleicher Moleküle Natriumalkoholat (in einer 8procentigen alkoholischen Lösung), Acetessigester und Normalheptyljodid (JOURDAN, *A.* 200, 105). — Flüssig. Siedep.: 271 bis 273°; spec. Gew. = 0,9324 bei 17,7°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zerfällt mit alkoholischem Kali in CO_2 und Methyloktylketon $CH_3.CO.C_8H_{17}$ und mit festem Kali in Essigsäure und normale Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$.

2. **Sekundärheptylacetessigester** $C_2H_5.C_{11}H_{19}O_3$. *Darstellung.* Aus Natriumacetessigester und Sekundärheptyljodid $C_5H_{11}.CHJ.CH_3$ (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Flüssig. Siedep.: 250—260°.

10. Säuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. **Oktylacetessigester** $C_{14}H_{26}O_3 = C_2H_3O.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Acetessigester, Natriumalkoholat und Normaloktyljodid (GUTHZEIT, *A.* 204, 2). — Man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und destillirt das gefällte Oel zunächst unter vermindertem Druck. — Flüssig. Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,9354 bei 18,5° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in CO_2, Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$ und Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$.

2. **Diisobutylacetessigester** $C_2H_3O.C\left(CH.CH_2<{CH_3 \atop CH_3}\right)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumisobutylacetessigäther und Jodisobutyl (MIXTER, *B.* 7, 500). — Siedep.: 250—253°; spec. Gew. = 0,947 bei 10°.

11. Säure $C_{13}H_{24}O_3$.

Convolvulinolsäure. Siehe Convolvulin (Glukosid).

12. Säuren $C_{16}H_{30}O_3$.

1. **Oxyhypogäsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ (S. 279) mit Silberoxyd (SCHRÖDER, *A.* 143, 36). — Weifse Masse. Schmelzp.: 34°. Geht beim anhaltenden Kochen mit Alkalien in Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ über.

2. **Jalapinolsäure.** Siehe Jalapin.

13. Säuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. **Ricinolsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Ricinusöl. — *Darstellung.* Man verseift Ricinusöl mit Natronlauge und fällt die rohe Seife fraktionirt mit $CaCl_2$. Die ersten Fraktionen ($^1/_3$ der ganzen Fällung entsprechend) werden beseitigt und die späteren zweimal aus Alkohol umkrystallisirt (CLAUS, *B.* 9, 1916). — Oder: Man zerlegt die Seife mit Salzsäure, löst die Säuren in $^1/_3$ Vol. Weingeist und scheidet durch Abkühlen auf — 10 bis — 12° Stearin- und Palmitinsäure ab. Der Weingeist wird verjagt, der Rückstand an Bleioxyd gebunden und ricinolsaures Blei durch Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung fällt man mit schwacher Salzsäure, löst die Ricinolsäure in Ammoniak, fällt mit Chlorbaryum und krystallisirt das Baryumsalz aus Weingeist um (SAALMÜLLER, *A.* 64, 108). — Dickes Oel, erstarrt bei — 6 bis — 10° vollständig. Spec. Gew. = 0,9400 bei 15°. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt Carbonate. Ricinölsäure ist nicht flüchtig. Sie absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff. — Bei der Destillation von neutralem ricinolsaurem Natrium wird nur Oenanthol gebildet (STÄDELER, *J.* 1857, 359). Bei der Destillation mit überschüssigem Aetznatron erhält man im Destillat secundären Oktylalkohol und Methylhexylketon; im Rückstande bleibt sebacinsaures Natrium $C_{10}H_{16}Na_2O_4$. $C_{18}H_{34}O_3 + 2NaOH = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{18}O + H_2 = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{16}O + H_4$. — Ricinolsäure geht durch salpetrige Säure in die isomere, feste Ricinelaïdinsäure über. Sie verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Mit PCl_5 erhält man das Chlorid einer gechlorten Oelsäure $C_{18}H_{32}ClO.Cl = C_{18}H_{34}O_3 + 2PCl_5 - 2HCl - 2POCl_3$. — Beim Behandeln mit Wasser, Phosphor und Jod entsteht Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$.

Salze: SAALMÜLLER. — $Mg(C_{18}H_{33}O_3)_2$. — $Ca(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 80°. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen (aus Alkohol). — $Zn.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinisch; löslich in Aether. Schmilzt bei 100°. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_3$. Nicht flüchtiges Oel (SAALMÜLLER).

Amid $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Ricinusöl und alkoholischem Ammoniak (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 96). — Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. Schmelzp.: 66°.

Ricinelaïdinsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Ricinolsäure mit salpetriger Säure (PLAYFAIR, *A.* 60, 322). — *Darstellung.* Man erhitzt reine Ricinolsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure, bis rothe Dämpfe auftreten, und kühlt schnell ab. Die ausgeschiedene Säure presst man ab und krystallisirt sie aus Alkohol um (ULRICH, *Z.* 1867, 548). — Nadeln. Schmelzp.: 50° (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 77). — Verbindet sich mit (2 At.) Brom. Verhält sich gegen Natron wie Ricinolsäure (KOCH, *A.* 119, 174).

$Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Pulver. — $Ag.C_{18}H_{33}O_3$. Pulver.

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_3$. Schmelzp.: 16°.

Amid $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Ricinelaïdin und alkoholischem Ammoniak (ROWNEY, J. 1855, 533). — Schmelzp.: 91—93°.

Monobromricinolsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$. *Bildung.* Aus dem Additionsprodukte von Brom an Ricinolsäure und alkoholischem Kali (ULRICH, *Z.* 1867, 546). — Dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unverändert. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali bei 80° in HBr und Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$. Verbindet sich mit Brom zu $C_{18}H_{33}Br_3O_3$.

Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$. *Bildung.* Aus Ricinelaïdinsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ und alkoholischem Kali in der Kälte (ULRICH). — Oel. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Giebt mit alkoholischem Kali, bei 150°, HBr und eine in kurzen Nadeln krystallisirende, bei 71° schmelzende, Säure.

Dibromricinolsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_3$. *Bildung.* Aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ und Brom (ULRICH). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem Kali bei 150° in HBr, Ricinstearolsäure und ein Oel.

2. **Oxyölsäure.** *Bildung.* Aus Oelsäurebromid (Dibromstearinsäure) $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und Silberoxyd, neben Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$ (BURG, OVERBECK, *A.* 140, 69). Man bindet die Säure an Baryt und zieht das oxyölsaure Baryum mit Aether aus. — Oel. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Dioxystearinsäure über.

3. **Dinormalheptylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$ entsteht durch zweitägiges Kochen einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol mit Heptylacetessigester und Heptyljodid (JOURDAN, *A.* 200, 112).

Der **Aethylester** bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 331—333°; spec. Gew. = 0,8907 bei 17,5°. Zerfällt beim Kochen mit 20procentiger Kalilauge in CO_2, Alkohol und Methyldiheptylcarbinketon $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. Kalilauge von 80—83% bewirkt Spaltung in Alkohol, Essigsäure und Diheptylessigsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

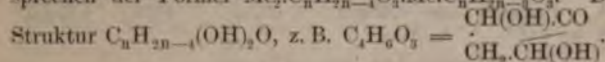
14. Säure $C_{20}H_{38}O_3$.

Dioktylacetessigester $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3.CO.C(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$. Entsteht beim Behandeln von Oktylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumalkoholat und Jodoktyl (GUTHZEIT, *A.* 204, 9). — Flüssig. Siedep.: 340—342°, 263—265° (bei 90 mm). Zerfällt durch alkoholisches Kali in Dioktylaceton $C_{19}H_{38}O$ und Isostearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$.

15. Säure $C_{22}H_{42}O_3$.

Oxyerucasäure. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und feuchtem Silberoxyd, neben Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 51). Man bindet die Säure an Baryt und zieht oxyerucasaures Baryum durch Aether aus. — Oel; geht beim Kochen mit Kalilauge in Dioxybehensäure über. Die Salze sind amorphe, fadenziehende Massen.

Durch Behandeln von zweifach gebromtem, alkylirten Acetessigestern mit alkoholischem Kali hat DEMARÇAY eine Reihe krystallisirter Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ dargestellt. Diese Säuren werden durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure leicht in Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ übergeführt (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 482). Die Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ sind fest, krystallinisch, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig, ätherificiren sich leicht und geben mit PCl_5 Chloride, welche von Wasser in HCl und die Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ zersetzt werden. — Die Salze entsprechen der Formel $Mé_2.C_nH_{2n-4}O_3.Mé.C_nH_{2n-3}O_3$. DEMARÇAY giebt den Säuren die Struktur $C_nH_{2n-4}(OH)_2O$, z. B. $C_4H_6O_3 =$



$$\begin{matrix} CH(OH).CO \\ CH_2.CH(OH) \end{matrix}$$

1. Hydroxytetrinsäure $C_4H_6O_3$.

Bildung. Aus Oxytetrinsäure $C_4H_4O_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 482). — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$2Ba.C_4H_4O_3.Ba(C_4H_5O_3)_2$. Krystallinisch; ziemlich löslich in H_2O. — $2Cu.C_4H_4O_3.Cu(C_4H_5O_3)_2$. Blauer, amorpher Niederschlag; unlöslich in H_2O. — $Ag_2.C_4H_4O_3.Ag.C_4H_5O_3$. Unlöslicher Niederschlag.

2. Hydroxypentinsäure $C_5H_8O_3$.

Bildung. Durch Behandeln von Oxypentinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 488). — Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_5H_6O_3.Ag.C_5H_7O_3$. Unlöslich in kochendem Wasser.

3. Hydroxyhexinsäure $C_6H_{10}O_3$.

Bildung. Aus Oxyhexinsäure $C_6H_8O_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 491). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Wasser.

Isohydroxyhexinsäure $C_6H_{10}O_3$. *Bildung.* Aus Isooxyhexinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 492). — Kleine Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 112,5—113°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

4. Hydroxyheptinsäure $C_7H_{12}O_3$.

Bildung. Aus Oxyheptinsäure $C_7H_{10}O_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

XXIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Säure $C_4H_4O_3$.

Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 276).

Mucochlorsäure (Dichlormaleïnsäure-Halbaldehyd) $C_4H_2Cl_2O_3 = COH.C_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim anhaltenden Behandeln einer wässrigen Lösung von Brenzschleimsäure mit Chlor. — *Darstellung.* Man sättigt eine wässrige Brenzschleimsäurelösung bei 0° mit Chlor, erhitzt zum Sieden, kühlt wieder ab, leitet Chlor ein u. s. w. (BENNETT, HILL, *B.* 12, 656). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Aether, in heißem Benzol; fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Wird von wässrigen Alkalien, in der Kälte, glatt in Ameisensäure und α-Dichlorakrylsäure zerlegt.

Mucobromsäure (Dibrommaleïnsäure-Halbaldehyd) $C_4H_2Br_2O_3 = COH.C_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (8 At.) Brom auf wässrige Brenzschleimsäure, in der Wärme. — *Darstellung:* Man lässt wenig mehr als die theoretische Menge Brom möglichst rasch, ohne abzukühlen, zu unter Wasser befindlicher Brenzschleimsäure fließen, erhält die Flüssigkeit 1/4 Stunde lang im Sieden und verdampft über freiem Feuer (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1671). — Glänzende Blättchen; Schmelzp.: 120°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Weingeist, Aether und heißem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in CO_2, gebromtes Acetylen, Malonsäure und Ameisensäure. $C_4H_2Br_2O_3 + 3H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O_2 + 2HBr$ (JACKSON, HILL, *B.* 11, 289). Wird aber Mucobromsäure in mit Wasser angerührtes Barythydrat eingetragen, so scheidet sich β-dibromakrylsaures Baryum aus, während Brompropiolsäure C_3HBrO_2 in Lösung bleibt (J., H., *B.* 11, 1673). — Geht beim Behandeln mit Bromwasser, verdünnter Salpetersäure oder Ag_2O in Dibrommaleïnsäure über (HILL, *B.* 13, 738). — Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120—130° entstehen Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$, Tetrabrombuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$, Penta- und Perbromäthan (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). — Beim Erhitzen von (2 Mol.) Mucobromsäure mit (1 Mol.) Brom auf 140—150° entstehen Dibrommaleïnsäure, Mucobromsäurebromid und wenig Dibrombernsteinsäure (HILL, *B.* 13, 734).

Die Salze (J., H., *B.* 11, 1672) sind sehr unbeständig. — $Ba.(C_4HBr_2O_3)_2$. Rhombische Täfelchen. — $Ag.C_4HBr_2O_3$. Feine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_4HBr_2O_3$. *Bildung.* Aus der Säure, Alkohol und HCl. — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 50—51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Acetylmucobromsäureanhydrid $C_6H_4Br_2O_4 = CHO.C_2Br_2.CO.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Mucobromsäure und $C_2H_3O.Cl$ bei 120° (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1673). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibrommaleïnsäurealdehyd $C_4H_2Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$ mit Bromwasser (TÖNNIES, *B.* 12, 1203). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Wasser, Aether und Chloroform Geht durch Chromsäure oder durch Kochen mit Bromwasser in Mucobromsäure über.

Mucobromsäurebromid $C_4HBr_3O_2$. *Bildung.* Mucobromsäure wird mit überschüssigem PBr_5 auf 110—115° erwärmt und das Produkt mit Wasser zersetzt (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1672). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 55—56° (HILL, *B.* 13, 737). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Leicht löslich in kaltem Chloroform (Unterschied von Dibrombernsteinsäure). Beim Eintropfen einer alkoholischen Lösung der Säure in verdünntes Barytwasser entsteht eine indigoblaue Lösung, die rasch ins Grüne und endlich ins Rothgelbe übergeht. Zugleich entsteht ein gelber Niederschlag. — Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Mucobromsäure über. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht allmählich Mucobromsäureäthylester (HILL, *B.* 13, 739).

2. Hydropyromekonsäure $C_5H_6O_3$. Man kennt nur das Nitrosoderivat dieser Säure.

Nitrosohydropyromekonsäure $C_5H_5(NO)O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosopyromekonsäure $C_5H_3(NO)O_3$ mit schwefliger Säure entsteht eine schön krystallisirende Doppelverbindung von Nitrosohydropyromekonsäure mit Pyromekonsäure $C_5H_5(NO)O_3.C_5H_4O_3$, welcher durch Kochen mit $CHCl_3$ die Pyromekonsäure entzogen werden kann (OST, *J. pr.* [2] 19, 35). — Sehr leicht oxydirbar. Bildet neutrale und saure Salze.

$C_5H_5NO_4.HCl$. Krystalle, durch Wasser sofort zersetzbar.

3. Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$.

Bildung. Beim Behandeln von Pikolinsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, *B.* 12, 2001). $C_6H_5NO_2 + H_4 + H_2O = C_6H_8O_3 + NH_3$. — Aeufsert zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 85°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Aether, fast gar nicht in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Die Salze sind amorph.

$Ca(C_6H_7O_3)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver. — $Ba\bar{A}_2$. — $Cd\bar{A}_2$.

4. Allylacetessigester $C_7H_9O_3.C_2H_5 = CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5$.

Bildung. Aus Natriumacetessigester (in Benzol gelöst) und Jodallyl (ZEIDLER, *A.* 187, 33). Entsteht, neben Diallylacetessigester, beim Behandeln von Acetessigester mit Jodallyl und Zink (O. HOFMANN, *A.* 201, 77). — *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) Natrium in absol. Alkohol, giebt (1 Mol.) Acetessigester hinzu und dann allmählich (1 Mol.) Bromallyl (WOLFF, *A.* 201, 46). — Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,982 bei 20° (gegen Wasser von 17,5°). Wird durch Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in CO_2, Alkohol und Allylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$. Beim Erhitzen mit trocknem Natriumäthylat auf 150—160° erhält man Essigäther und Allylessigsäureäthylester $C_5H_7O_2.C_2H_5$. Natriumamalgam bildet α-Allyl-β-Oxybuttersäure.

5. Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3 = C(C_3H_5)_2OH.CO_2H$.

Bildung. Man erhält den Aethylester dieser Säure beim Behandeln von Oxaläther mit Zink und Jodallyl (SAYTZEW, *A.* 185, 183); vgl. PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 344). — Die freie Diallyloxalsäure krystallisirt in Nadeln. Sie schmilzt bei 48,5° und ist nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom zu Tetrabromdipropyloxalsäure.

$Ba(C_8H_{11}O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn(C_8H_{11}O_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Pb(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. Schmilzt unter 100°.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{11}O_3$. Siedep.: 213,6° (cor.); spec. Gew. = 0,9873 bei 0°; = 0,9718 bei 18° (gegen Wasser von 0°). Giebt mit PCl_5 keinen Ester der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$.

6. Oxycamphinsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Bildung. Bei der Oxydation der Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 74). — Flüssig. Löslich in Wasser. Die Metallsalze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Wird von $KMnO_4$ zu Camphersäure oxydirt.

7. Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$.

Vorkommen. Im isländischen Moose (Cetraria islandica), neben Cetrarsäure (SCHNEDERMANN, KNOP, *A.* 55, 150); im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius (?) (BOLLEY, *A.* 86, 50). — *Darstellung.* Man kocht isländisches Moos $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit Weingeist und etwas Pottasche und fällt den Auszug mit Salzsäure und dem 4—5fachen Volumen Wasser. Den Niederschlag kocht man mit Petroleum oder mit Weingeist (spec. Gew. = 0,92 — 0,93) aus, wodurch wesentlich Lichenstearinsäure in Lösung geht. — Kleine, vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Grauweifser Niederschlag, ballt sich in siedendem Wasser zusammen. — $Pb(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Flokiger Niederschlag, wird bei 100° halbflüssig. — $Ag.C_{14}H_{23}O_3$. Grauweifser Niederschlag.

8. Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$.

Bildung. Beim Erhitzen von Ricinolsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ oder Monobromricinolsäure mit alkoholischem Kali (ULRICH, *Z.* 1867, 547). — Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Warzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 51°. Lässt sich fast unzersetzt verflüchtigen. Verbindet sich direkt mit 2 und 4 Atomen Brom. Verhält sich gegen conc. Salpetersäure wie Ricinolsäure (liefert Azelaïnsäure u. s. w.). Geht beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 100° in Ricinstearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$ über.

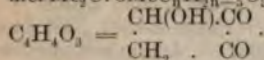
$Ba(C_{18}H_{31}O_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Schmilzt bei 135°. — $Ag.C_{18}H_{31}O_3$. Körniger Niederschlag. Unlöslich in Aether.

Durch Zersetzen von zweifach gebromten alkylirten Acetessigestern (z. B. $CH_2Br.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$), resp. der beim Behandeln von alkylirten Acetessigestern mit Brom entstehenden, zweifach-gebromten Ketonen [z. B. $CH_2Br.CO.CHBr(CH_3)$] durch alkoholisches Kali erhielt DEMARÇAY (*A. ch.* [5] 20, 448) eine Reihe von krystallisirten Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$, welche alle Hydrate bilden von der Formel $3C_nH_{2n-4}O_3 + H_2O$. $CH_2Br.CO.CHBr.CH_3 + 2H_2O = C_4H_4O_3 + 2HBr + H_4$. Der gleichzeitig auftretende Wasserstoff wird zur Rückwärtssubstitution von gebromtem Acetessigester verbraucht.

Man verfährt bei der Darstellung dieser Säuren wie bei jener der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ (S. 381).

Die Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser, fast gar nicht in $CHCl_3$. Sie sieden nicht unzersetzt. Mit Eisenchlorid geben sie keine Färbung. Sie nehmen direkt Brom auf und werden durch Reduktion leicht in Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ übergeführt. Mit PCl_5 erzeugen sie Chloride $C_nH_{2n-5}Cl_3O$ ($3C_nH_{2n-4}O + H_2O + 7PCl_5 = 3C_nH_{2n-5}Cl_3O + 7POCl_3 + 5HCl$), welche mit Alkohol die Ester $C_nH_{2n-5}O(OC_2H_5)_3$ und mit NH_3 die Amide $C_{3n}H_{6n-15}O_5(NH_2)_5$ ($3C_nH_{2n-5}Cl_3O + 5NH_3 + 2H_2O = C_{3n}H_{6n-15}O_5(NH_2)_5 + 9HCl$) liefern. Dieselben Amide entstehen auch beim Behandeln der Ester mit NH_3. Durch aufeinander folgendes Behandeln der Choride mit Alkohol und NH_3 erhält man die Aminsäureester $C_nH_{2n-5}O(NH_2)(OC_2H_5)_2$.

Die Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ reagiren stark sauer. Ihre Salze entsprechen der Formel $Me_2O.3MeC_nH_{2n-5}O_3$. DEMARÇAY ertheilt den Säuren die Struktur $C_nH_{2n-4}(OH)(CO)_2$;



$$C_4H_4O_3 = \begin{array}{l} CH(OH).CO \\ \quad\dot{}\qquad\quad\dot{} \\ CH_2 \ \ . \ \ CO \end{array}.$$

1. **Oxytetrinsäure** $3C_4H_4O_3.H_2O$.

Bildung. Durch aufeinander folgendes Behandeln von Methylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 473). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 203—204°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Aeufserst löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in $CHCl_3$. Wird von $KMnO_4$ zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von HNO_3 zu Oxalsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Wasserstoff.

$(NH_4)_2O.3NH_4.C_4H_3O_3$. Grofse Prismen. — $Na_2O.3Na.C_4H_3O_3$. Lange Nadeln. — $K_2O.3KC_4H_3O_3$. Krystallinisch, zerfliefslich. — $2CaO.3Ca(C_4H_3O_3)_2$. Ziemlich wenig löslich in Wasser. — $2BaO.3Ba(C_4H_3O_3)_2$. Krystallpulver, wenig löslich. — $2PbO.3Pb(C_4H_3O_3)_2$. Gelatinöser Niederschlag, der rasch krystallinisch wird. — $2CuO.3Cu(C_4H_3O_3)_2$. Blaugrüne, kleine Krystalle. — $Ag_2O.3Ag.C_4H_3O_3$. Weifses Krystallpulver, wenig löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_3.C_4H_3O_4$. *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 225°.

Chlorid $C_4H_3OCl_3$. *Bildung.* Flüssig. Wird von Wasser in HCl und Oxytetrinsäure zerlegt.

Amid $C_{12}H_9O_5(NH_2)_5$. *Bildung.* Beim Behandeln des Aethylesters oder des Chlorids mit wässrigem Ammoniak. $3C_4H_3O(OC_2H_5)_3 + 5NH_3 + 2H_2O = C_{12}H_9O_5(NH_2)_5 + 9C_2H_6O$. — Blättchen. Schmelzp.: 177—177,5°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Aether.

Aminsäureester $C_8H_{15}NO_3 = C_4H_3O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man giefst das Chlorid $C_4H_3Cl_3O$ in viel Alkohol, unter Abkühlen und fügt sofort wässriges Ammoniak hinzu. $C_4H_3Cl_3O + 2C_2H_6O + NH_3 = C_4H_3O(NH_2)(OC_2H_5)_2 + 3HCl$. — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 68—69°. Entwickelt, bei längerem Kochen mit Wasser, Ammoniak, vielleicht unter Bildung von $C_4H_3O(OC_2H_5)_2(OH)$.

2. **Oxypentinsäure** $3C_5H_6O_3.H_2O$.

Bildung. Durch auf einander folgendes Behandeln von Aethylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 485). — Aehnelt der Oxytetrinsäure. Schmelzp.: 193°. Siedet nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$.

$2BaO.3Ba(C_5H_5O_3)_2$. Amorph; wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_5H_5O(OC_2H_5)_3$.

Chlorid $C_5H_5OCl_3$. Flüssig. Wird von Wasser wenig angegriffen. Liefert mit Alkohol den Aethylester und mit NH_3 das **Amid** $C_{15}H_{15}O_5(NH_2)_5$ — Blättchen. Schmelzp.: 203—204°.

Aminsäureester $C_9H_{17}NO_3 = C_5H_5O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol und NH_3. — Lange, glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 77—77,5°. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser den Ester $C_5H_5O(OH)(OC_2H_5)_2$. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht löslich in Aether.

3. **Oxyhexinsäuren** $3C_6H_8O_3.H_2O$.

1. **Normale.** *Bildung.* Durch Behandeln von Propylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 489). — Sehr kleine Blätt-

chen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in $CHCl_3$. Schmelzp.: 173°.

Amid $C_{18}H_{21}O_5(NH_2)_3$. Schmilzt unter Zersetzung bei 214—215°.

Aminsäureester $C_{10}H_{19}NO_3 = C_6H_7O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp. 78—79°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **Isooxyhexinsäure** $3C_6H_8O_2.H_2O$. *Bildung.* Aus Isopropylacetessigester, Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 491). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser); monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$.

Amid $C_{18}H_{21}O_5(NH_2)_3$. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240°.

Aminsäureester $C_6H_7O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange, glänzende Fäden. Schmelzp.: 94—9?°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4. **Oxyheptinsäure** $3C_7H_{10}O_2.H_2O$.

Bildung. Aus Isobutylacetessigester, Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 493). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 185°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser.

Amid $C_{21}H_{27}O_5(NH_2)_3$. Glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 2?? bis 252°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Aminsäureester $C_7H_9O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 87°; kaum löslich in kaltem Wasser.

XXV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Säuren $C_5H_4O_3$.

1. **Brenzschleimsäure** (Pyroschleimsäure) $\begin{matrix} —O— \\ CH.C.CO_2H \\ CH:CH \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Schleimsäure (HOUTON); durch Behandeln von Furfurol mit Silberoxyd (SCHWANERT, *A.* 116, 257) oder mit alkoholischem Kali (ULRICH, *J.* 1860, 269). — *Darstellung.* Man übergießt je 25 g Furfurol mit dem gleichen Volumen alkoholischer Kalilösung. Ist die Kalilösung zu stark, so ist die Einwirkung eine zu heftige; schwache Kalilösung wirkt sehr langsam ein. Nach einigen Stunden schüttelt man das Produkt wiederholt mit Aether (um den Furfuralkohol zu entfernen) und zerlegt das ausgeschiedene brenzschleimsaure Kalium mit Salzsäure. Die meiste Brenzschleimsäure wird gefällt; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether (LIMPRICHT, *A.* 165, 279). — Lange Blätter. Schmelzp.: 132,6—134,3° (cor.) (SCHWANERT, *A.* 116, 261). Sublimirt schon bei 100° in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in 28 Thln. Wasser von 15° (HOUTON), in 4 Thln. kochendem Wasser (TROMMSDORFF). Giebt mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag (LIMPRICHT). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in CO_2 und Tetrol C_4H_4O. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen trocknen Broms. — Bei der Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässrige Brenzschleimsäurelösung, in der Kälte, entsteht $C_4H_4O_3$ (Fumarsäurealdehyd?) $= C_5H_4O_3 + 4Br + 2H_2O - 4HBr - CO_2$. Dampft man aber die Lösung ein, so wird Fumarsäure $C_4H_4O_4$ gebildet (LIMPRICHT). Mit überschüssigem Brom erhält man Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3 = C_5H_4O_3 + 8Br + 2H_2O - CO_2 - 6HBr$. Ebenso wirkt Chlor (BEILSTEIN, SCHMELZ). — Einbasisch-einatomige Säure.

Salze: BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 285. — $Na.C_5H_3O_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Schuppen gefällt. — $K.C_5H_3O_3$. Schuppen. — $Ca(C_5H_3O_3)_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_5H_3O_3)_2$. Sehr kleine Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist (SCHWANERT). — $Pb(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_5H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine grüne Krystalle, in heißem Wasser löslicher als in kaltem. — $Ag.C_5H_3O_3$. Blättchen.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_3O_3$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure, dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols und HCl (MALAGUTI, *A.* 25, 276; vergl. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1840). — Blätter; Schmelzp.: 34°; Siedep.: 208—210° bei 756 mm. Unlöslich in Wasser. Wird von Chloracetyl nicht angegriffen.

Additionsprodukte der Schleimsäure. **Aethylester des Tetrachlorids** $C_2H_5.C_5H_3Cl_4O_3$. Oel; Spec. Gew. = 1,496 bei 19,5°; nicht flüchtig (MALAGUTI *l. c.* und *A.* 32, 41).

Tetrabromid $C_5H_4O_3.Br_4$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure und trocknem Brom (TÖNNIES, *B.* 11, 1086). — Krystalle (aus Ligroïn oder wasserfreiem Aether). Schmilzt bei 159—160° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von heißem heftig zersetzt unter Entwicklung von CO_2 und HBr. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroïn. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäure. Verdünnte Chromsäurelösung oxydirt zu Dibrombernsteinsäure, CO_2 und HBr. Alkoholisches Kali spaltet in Dibrombrenzschleimsäure und HBr.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_3Br_4O_3$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäureester und trocknem Brom (TÖNNIES). — Krystalle; schmilzt bei 46—48° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäureester.

Brenzschleimsäurechlorid $C_5H_3O_2.Cl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_5 (LIÈS-BODART, *A.* 100, 327). — Siedep.: 170°.

Amid $C_5H_3O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (LIÈS); aus dem Ester und NH_3 (SCHWANERT, *A.* 116, 282). Entsteht nicht beim Erhitzen von brenzschleimsaurem Ammoniak. — Warzige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, theilweise schon bei 100°.

MALAGUTI (*Compt. rend.* [1846] 22, 856) beschreibt ein in 4-seitigen Säulen krystallisirendes Amid $C_5H_5NO_2$, das sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und bei 130 bis 132° schmilzt. Die Darstellung dieses Amids ist nicht angegeben. Vielleicht wurde es bei der Destillation von saurem schleimsauren Ammoniak erhalten.

Furfurol (Aldehyd der Brenzschleimsäure) $C_5H_4O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 3, 141) oder des Zuckers für sich (VÖLCKEL, *A.* 85, 65). Bei der Destillation von Getreidemehl, Sägemehl (STENHOUSE, *A.* 35, 301) oder Kleie (FOWNES, *A.* 54, 52) mit mäßig verdünnter Schwefelsäure. Bei der Destillation von Kleie mit Chlorzinklösung (BABO, *A.* 85, 100). Bei der Destillation von Stärke, Cellulose oder arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Furfurol erhalten (GUDKOW, *Z.* 1870, 362). Bei der trocknen Destillation des Holzes (VÖLCKEL), namentlich wenn dabei die Temperatur unter 200° gehalten wird (HILL, *B.* 10, 937) oder beim Erhitzen von Holz mit Wasser auf 198° (neben Holzgeist, Terpen, Cymol) (WILLIAMS, *J.* 1872, 769). Viel Furfurol wird bei der Bereitung von Garancin (durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure) erhalten (STENHOUSE, *A.* 156, 197). — *Darstellung.* Man destillirt 100 Thle. Kleie mit 100 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 300 Thln. Wasser, bis 300 Thle. übergegangen sind. Das Destillat neutralisirt man mit Soda und destillirt nach dem Zusatz von Kochsalz die Häfte ab. Das Destillat wird wieder rektificirt, wobei das Furfurol anfangs übergeht. Die vom Furfurol getrennte Flüssigkeit versetzt man mit NH_3, um Furfurin zu fällen (SCHWANERT, *A.* 116, 258; vergl. STENHOUSE, *A.* 74, 280). Das rohe Furfurol digerirt man einige Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen $K_2Cr_2O_7$ zusetzt. Dadurch wird ein beigemengtes Oel oxydirt. Das Furfurol wird über $CaCl_2$ entwässert und destillirt (STENHOUSE, *A.* 156, 198). Ausbeute: 3 Thle. — Nach Bittermantelöl und Zimmtöl riechende Flüssigkeit; Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,1636 bei 13,5°. Löslich in 11 Thln. Wasser bei 13°. Reducirt Silberoxyd unter Bildung von Brenzschleimsäure. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Brenzschleimsäure und Furfuralkohol. Letzterer entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Furfurol. Wandelt sich beim Erhitzen mit Cyankaliumlösung in das polymere Furoïn $C_{10}H_8O_4$ um; bei der Einwirkung von KCN auf ein Gemenge von Furfurol und Bittermandelöl entsteht Benzfuroïn $C_{12}H_{10}O_3$.

$C_5H_4O_2.NaHSO_3$. Krystallblätter, leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist (SCHWANERT).

Furfuramid $C_{15}H_{12}N_2O_3 = (C_5H_4O)_3N_2$. *Bildung.* Man lässt Furfurol mit 5 Vol. wässrigem Ammoniak stehen. Bei Anwendung von wässriger Furfurollösung dauert die Abscheidung des Amids einige Tage (FOWNES, *A.* 54, 55). $3C_5H_4O_2 + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2O$. Man reinigt durch Krystallisiren aus Weingeist. — Dünne kurze Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 117° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Zerfällt mit Säuren sofort in NH_3 und Furfurol. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht es in die isomeren Base Furfurin über. Mit Schwefelwasserstoff entsteht Thiofurfurol.

Furfurin $C_{15}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Furfuramid in siedende, verdünnte Kalilauge (FOWNES) oder bei halbstündigem Erhitzen desselben auf 110 bis 120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). Leitet man trocknes Ammoniakgas in auf 110—120° erhitztes Furfurol, so wird direkt Furfurin gebildet. — Zur Reinigung löst man das Furfurin in überschüssiger, kochender Oxalsäure. Beim Erkalten krystallisirt saures oxalsaures Furfurin, das man in siedender wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann mit NH_3 zerlegt (FOWNES). — Krystallisirt aus Wasser i[illegible] Nadeln (kleine rhombische Prismen). Schmelzp.: 116° (R. SCHIFF, *B.* 10, 118[illegible] [illegible]35 Thln.

siedendem Wasser (FOWNES), in 4800 Thln. Wasser bei 8° (STENHOUSE, *A.* 74. 2 Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen **reagiren alkalisch.**

Salze: SVANBERG, BERGSTRAND, *J.* 1855, 560. — $C_{15}H_{12}N_2O_3.HCl + H_2O$. Feine Na (FOWNES). — $(F.HCl)_2.PtCl_4$ ($F = C_{15}H_{12}N_2O_3$). Lange hellgelbe Nadeln (FOWNES, STENHOU — $F.HClO_4 + H_2O$. Lange rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelz 150—160° (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — F.HBr. Nadeln, löslich in 26 Thln. Wasser (DAVID *J.* 1855, 559). — $F.HJ + H_2O$. Kleine schiefe vierseitige Prismen, löslich in 55 Thln. ka Wasser. — $F.HNO_3$. Grofse rhombische Prismen (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 74, 283. $F_2.H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Vierseitige kurze Prismen (S., B.), schmilzt bei 100° (D.). — F.H Silberglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $F_2.H_3PO_4$. Sch vierseitige Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $F_3.H_3PO_4$. Schiefe, seitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $F_4.H_4P_2O_7$. Krystallinische, leich liche, glasige Kruste. — $F_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes Pulver, in Wasser wenig löslich (D. Saures oxalsaures Salz $F.H_2C_2O_4$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wass

Aethylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$. *Bildung.* Das HJ-Salz $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$ erhält man aus Furfurin, Jodäthyl und Alkohol bei 100° (DAVIDSON). — Schiefe Pris löslich in 36 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Durch Silberoxyd w daraus die freie Base gewonnen, ein Syrup, der sich leicht in Alkohol, wenig in Was löst. — $(C_{15}H_{11}[C_2H_5]N_2O_3.HCl).PtCl_4$.

Isoamylfurfurin. $(C_{15}H_{11}[C_5H_{11}]N_2O_3.HCl)_2.PCl_4$. Gelbes Pulver, in Wasser s löslich (DAVIDSON). — $C_{15}H_{11}(C_5H_{11})N_2O_3.HJ$. Gummiartig, in Wasser schwer löslich.

Acetylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Furfurin u Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). — Flockige, klein-krystallinische Ma Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Schm bei 250° unter völliger Zersetzung. Wird von Jodäthyl, Natrium und salpetriger Sä nicht angegriffen. — Verbindet sich (in Eisessig gelöst) mit Brom zu $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3$ Br_6 — gelblichweifses Pulver, löslich in Eisessig und daraus durch Wasser fällbar; sich in Alkohol unter Zersetzung.

Furfurin und salpetrige Säure. Sehr verdünnte Lösungen von Furfur sulfat und Kaliumnitrit geben **Nitrosofurfurin** $C_{15}H_{11}N_2(NO)O_3$; bei 112° schmelzend Krystalle (R. SCHIFF, *B.* 11, 1250). — Beim Versetzen einer concentrirten wässrig Lösung von Furfurinsulfat mit KNO_2 fällt nach einiger Zeit ein gelblicher, kryst nischer Körper $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$ aus. Derselbe entsteht auch beim Einleiten von salpetr Säure in eine alkoholische Lösung von Furfurinsulfat. Unlöslich in Wasser und Aeth leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 94—95°. Verbindet sich mit HCl und $PtCl_4$ $(C_{30}H_{27}N_5O_{15}.HCl)_2.PtCl_4$ — breite Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger Alkohol und Aether (R. SCHIFF, *B.* 10, 1189).

Furfurol und **Chloralammoniak** geben eine krystallisirte Verbindung (R. SCH TASSINARI, *B.* 11, 1787).

Thiofurfurol C_5H_4OS. *Bildung.* Man leitet H_2S durch eine alkoholische Lös von Furfuramid (CAHOURS, *A.* 69, 85). $C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2S = 3C_5H_4OS + 2NH_3$. — G liches Krystallmehl. Beim Erhitzen desselben für sich oder mit Kali destillirt die V bindung (Polyfurfurol?) $(C_5H_4O)_x$, welche aus Alkohol in langen Nadeln kryst sirt. Schmelzp.: 98°. Löslich in 51 Thln. Weingeist bei 19°, unlöslich in kaltem Wa wenig löslich in heifsem. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Kalilau C_2H_5J und PCl_5 sind ohne Wirkung (SCHWANERT, *A.* 134, 61).

Condensationsprodukte des Furfurols: E. FISCHER, *B.* 13, 1334.

1. **Furoïn** $C_{10}H_8O_4 = C_4H_3O.CO.CH(OH).C_4H_3O$. *Darstellung.* Durch $^1/_2$—$^3/_4$ diges Kochen von 40 Thln. Furfurol mit 30 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und 4 T KCN (von 95%). — Feine Prismen; Schmelzp.: 135°. Lässt sich bei Luftabschluss un setzt überdestilliren. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Toluol, sch riger in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blaugrüner Farbe. C centrirte Salzsäure wirkt verharzend. Mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht ein kryst sirtes Reduktionsprodukt. Löst sich leicht in Natronlauge zu einer blaugrünen, im du fallenden Lichte tief dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft farblos wird, unter dung von Furil.

Acetylfuroïn $C_{12}H_{10}O_5 = C_{10}H_7(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Fu kurze Zeit mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmel 75°. Entwickelt beim Erwärmen mit Vitriolöl Essigsäure.

2. **Furil** $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Furoïn 12 Thln. heifsen Alkohols, setzt nach dem Erkalten die zur Lösung des Niederschlages ge

erforderliche Menge Natronlauge hinzu, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab und leitet Luft hindurch. Ist die Lösung schmutzigbraun geworden, so fällt man mit Wasser aus und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Goldgelbe Nadeln; Schmelzp.: 162°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird durch concentrirte Salzsäure leicht zersetzt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Furoïn. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht eine sehr unbeständige Säure ($C_{10}H_8O_5$?).

Oktobromid $C_{10}H_6O_4.Br_8$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 1 Thl. Furil in 40 Thle. gut gekühlten Broms. — Gelbe, körnige Krystalle. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei etwa 185° unter Bildung eines in Blättchen krystallisirenden, bei 110° schmelzenden Körpers und von Dibromfuril. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in siedendem Chloroform.

Dibromfuril $C_{10}H_4Br_2O_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Furiloktobromid auf 180—190°. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol.

Die **Stammsubstanz des Furfurols in der Kleie** (GUDKOW, *Z.* 1870, 360) ist in den Hülsen der Getreidekörner enthalten, denen sie ihre Elasticität verleiht. Die Kleie enthält 15—20% davon. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und stark verdünnter Schwefelsäure. Kocht man Kleie mit verdünnter Schwefelsäure, so wird ihr die furfurolgebende Substanz völlig entzogen. Dieselbe wandelt sich dabei in eine zuckerartige Substanz um, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure Furfurol liefert. Beim Füttern eines Schweines mit Kleie wird die furfurolgebende Substanz in dem Koth concentrirt.

Brompyroschleimsäure $C_5H_3BrO_3$. *α*-Säure. *Bildung.* Pyroschleimsäureester nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Behandelt man das Produkt mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht Brompyroschleimsäure neben einer isomeren Säure (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 842). — Nadeln; Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in kaltem Wasser.

β-Säure. Entsteht, neben der *α*-Säure, beim Zerlegen von Brenzschleimsäureesterdibromid mit concentrirtem alkoholischem Kali und bei anhaltendem Kochen der *α*-Säure mit salzsäurehaltigem Wasser (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1840). — Schuppen; Schmelzp.: 180°. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem (Unterschied von der *α*-Säure).

Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäuretetrabromid und alkoholischem Kali (TÖNNIES, *B.* 11, 1088). — Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 184—186°. Sublimirbar. Sehr beständig: Chromsäurelösung ist ohne Wirkung; rauchende Salpetersäure wirkt langsam ein. — Mit Bromwasser entsteht Mucobromsäurealdehyd $C_4H_2Br_2O_2$.

Sulfobrenzschleimsäure $C_5H_3O_3.SO_3H$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Brenzschleimsäure mit SO_3 (SCHWANERT, *A.* 116, 268).

$Ba.C_5H_2SO_6$. Undeutlich krystallinisch.

Tetrol $C_4H_4O = \begin{matrix} CH.CH \\ \dot{C}H.\dot{C}H \end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Bei der Destillation von brenzschleimsaurem Baryum mit Natronkalk (LIMPRICHT, *A.* 165, 281). $C_5H_4O_3 = C_4H_4O + CO_2$. — Flüssig; Siedep.: 32°. Erstarrt bei raschem Verdunsten. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und von Aether. Wird von Natrium oder Alkalien nicht angegriffen. Von Säuren wird es sehr leicht in Pyrrolroth übergeführt.

2. **Isobrenzschleimsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben gewöhnlicher Brenzschleimsäure, beim Destilliren von Schleimsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 256). — *Darstellung.* Man schüttelt die rohe Säure mit wenig Wasser, oder man digerirt sie mit $BaCO_3$ und schüttelt mit Aether, welcher die Iso-säure aufnimmt, weil diese kohlensauren Salze nur langsam zersetzt. Die Säure wird durch Sublimation gereinigt. — Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 82°. Verflüchtigt sich schon unter 100°. In Wasser, Alkohol und Aether äufserst leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung. Mit Brom entstehen Mucobromsäure und in Wasser unlösliche Krystallblättchen.

$Pb(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$ (bei 100°). Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

3. *β*-**Brenzschleimsäure.** *Bildung.* Aus Fucusol und Silberoxyd bei 100° (STENHOUSE, *J.* 1871, 594). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 130°.

$AgC_5H_3O_3$. Lange, flache Nadeln, mäfsig löslich in kochendem Wasser.

Fucusol (Aldehyd der *β*-Brenzschleimsäure) $C_5H_4O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Seealgen (Fucus nodosus u. a.), Moos (Sphagnum), F[illegible] islandica,

Usnea u. a.) mit verdünnter Schwefelsäure (STENHOUSE, *A.* 74, 284). — Siedep.: 171 bis 172°; spec. Gew. = 1,150 bei 13,5°. Löslich in 14 Thln. Wasser bei 13°. Färbt sich mit Salzsäure grün.

Fucusamid $C_{15}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Aus Fucusol und NH_3. — Krystallisirt aus heifsem Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in langen Nadeln. Weniger beständig als Furfuramid. Geht bei viertelstündigem Kochen mit schwacher Kalilauge über in

Fucusin $C_{15}H_{12}N_2O_3$. Kleine, glatte Krystalle, löslich in 2400 Thln. Wasser bei 8°. Die Salze sind isomorph mit denen des Furfurins.

$(C_{15}H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, dünne Nadeln (aus Weingeist). — $C_{15}H_{12}N_2O_3.HNO_3$. Rhombische Prismen. — Saures oxalsaures Salz $C_{15}H_{12}N_2O_3.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Thiofucusol C_5H_4OS. Bildung und Eigenschaften wie jene des Thiofurfurols.

Bei der Destillation von Farnkraut (Pteris aquilina) mit verd. Schwefelsäure erhielt STENHOUSE ein von Furfurol und Fucusol verschiedenes Oel.

4. **Pyromekonsäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Mekonsäure $C_7H_4O_7 = 2CO_2 + C_5H_4O_3$. — Die überdestillirte Säure enthält etwas Komensäure $C_6H_4O_5$ beigemengt (OST, *J. pr.* [2] 19, 181) und wird deshalb durch Rektifikation gereinigt (IHLÉE, *A.* 188, 31). — Lange vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 117° (OST); Siedep.: 227—228° (i. D.) (I.). In heifsem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Aether, leichter in $CHCl_3$. Verflüchtigt sich nur wenig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei 100°. Färbt Lakmus weinroth. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung. Salpetersäure oxydirt zu CO_2 und Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien oder Erden entstehen CO_2 und Ameisensäure. — Die Salze sind sehr unbeständig, sie zersetzen sich beim Kochen mit Wasser und bräunen sich im trocknen Zustande meist schon bei 100°. Die sauren Salze geben an Aether grofse Mengen freier Pyromekonsäure ab (OST).

Salze: BROWN, *A.* 84, 32; OST. — Das Ammoniaksalz verliert beim Stehen an der Luft das meiste Ammoniak (O.). — $Na.C_5H_3O_3.C_5H_4O_3$ (O.). — $K.C_5H_3O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wenig beständige Krystalle (IHLÉE). — $Mg(C_5H_3O_3)_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. *Bildung:* Aus dem NH_3-Salz und Calciumacetat. Kleine Nadeln, löslich in 315 Thln. Wasser bei 15,5°, etwas leichter in kochendem Alkohol. — $Ca(C_5H_3O_3)_2.2C_5H_4O_3$. *Bildung:* Beim Neutralisiren einer warmen wässrigen Lösung von Pyromekonsäure mit $CaCO_3$. Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (IHLÉE). — $Sr(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,7 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 39,4 Thln. Wasser; hält $3H_2O$ (OST). — $Ba(C_5H_3O_3)_2.2C_5H_4O_3$. *Darstellung* wie das analoge Ca-Salz. Leichter löslich als dieses in Wasser. — $Pb(C_5H_3O_3)_2$. Krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Fe(C_5H_3O_3)_3$. *Bildung:* Aus Pyromekonsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd (oder Eisenchlorid, BROWN). Kleine, scharlachrothe Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser (STENHOUSE, *A.* 49, 18). — $Cu(C_5H_3O_3)_2$. Grüne Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen (STENHOUSE). — Es gelingt nicht, einen Ester der Pyromekonsäure darzustellen (IHLÉE). — Die Verbindungen der Pyromekonsäure mit Säuren zerfallen durch Wasser oder Alkohol sofort in ihre Bestandtheile (OST). — $C_5H_4O_3.HCl$. *Bildung:* Beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure. — Kleine Nadeln, unlöslich in Aether. — $(C_5H_4O_3)_2.H_2SO_4$. Prismen. — $C_5H_4O_3.H_2SO_4$. Nadeln.

Acetylpyromekonsäure $C_7H_6O_4 = C_5H_3(C_2H_3O)O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyromekonsäure mit Chloracetyl (OST). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 91°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Brompyromekonsäure $C_5H_3BrO_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Pyromekonsäurelösung mit 1 Mol. Brom (BROWN, *A.* 84, 41). — Kleine Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Zersetzt sich bei der Destillation.

$Pb(C_5H_2BrO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Jodpyromekonsäure $C_5H_3JO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorjod oder Bromjod auf eine kalte, wässrige Pyromekonsäurelösung (BROWN, *A.* 92, 321). — Durch überschüssiges Chlorjod entsteht Jodoform (von BROWN für Jodomekon $C_5H_3JO_3$ gehalten). — Krystallisirt als Alkohol in glänzenden Blättchen; wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem. Färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Nicht flüchtig.

$Ba(C_5H_2JO_3)_2 + H_2O$. Feine Krystalle, in Wasser oder Alkohol wenig löslich. — $Pb(C_5H_2JO_3)_2$. Amorpher Niederschlag.

Nitropyromekonsäure $C_5H_3NO_5 = C_5H_3(NO_2)O_3$. *Bildung.* Eine Lösung von 2 Thln. Pyromekonsäure in 6 Thln. Eisessig wird unter Abkühlen mit 1—1½ Thln. Salpetersäurehydrat versetzt. Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (OST, *J. pr.* [2] 19, 190). — Kleine, hellgelbe Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Aether, C_6H_6, Chloroform. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung.

$Na.C_5H_2NO_5$. Goldgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt beim Erhitzen sehr heftig; wird durch überschüssiges Alkali, selbst Soda, schon in der Kälte rasch zerstört. — Ag.Ā. Orangegelbe Krystallwärzchen, unlöslich in kaltem Wasser.

Nitrosodipyromekonsäure $C_{10}H_7NO_7 = C_5H_3(NO)O_3.C_5H_4O_3$. *Darstellung.* In absoluten Aether wird unter Abkühlung sehr wenig salpetrige Säure eingeleitet und dann eine kleine Menge sehr fein pulverisirter Pyromekonsäure eingetragen. Das Gemenge wird geschüttelt und der Aether klar abgegossen. Aus demselben krystallisirt die Nitrososäure aus. Leitet man salpetrige Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure, so ist dem Produkte stets Nitropyromekonsäure beigemengt (OST). — Citronengelbe Krystalle, sehr unbeständig; löst sich unter Zersetzung in warmem Wasser oder Alkohol. Dampft man die wässrige Lösung ab, so hinterbleibt eine Verbindung der Oxypyromekazonsäure.

Oxypyromekazonsäure $C_5H_5NO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitrosodipyromekonsäure mit Wasser entweichen CO_2, HNO_2, HCN u. s. w. und es hinterbleibt die Verbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$. Leichter erhält man letztere durch Behandeln von Nitrosopyromekonsäure mit schwefliger Säure (OST). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in Aether, in welchem Pyromekonsäure suspendirt ist, filtrirt den gelben Niederschlag ab, vertheilt ihn in Wasser und leitet unter Abkühlen SO_2 ein. Hierbei bleibt Nitropyromekonsäure ungelöst, während aus der Lösung, nach zweitägigem Stehen, die Doppelverbindung auskrystallisirt.

Die Verbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$ krystallisirt aus Wasser in spitzwinkeligen, monoklinen Tafeln. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; ziemlich beständig. Zerfällt beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen mit Chloroform in ihre Componenten.

Die freie Oxypyromekazonsäure gewinnt man durch Kochen der Doppelverbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$ mit Chloroform. Sie krystallisirt aus Wasser meist mit $1H_2O$ in Nadeln, häufig auch wasserfrei in kurzen dicken Prismen, selten in voluminösen Nadeln mit $2H_2O$. Leicht löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. — Einbasische Säure; durch überschüssige Alkalien oder Basen tritt rasch Zersetzung und Bildung blauer, sehr unbeständiger Niederschläge ein. Mit Eisenchlorid giebt die freie Säure eine intensive, schmutzig-violette Färbung. Die freie Säure reducirt Silberlösung. Sie verbindet sich mit Pyromekonsäure zu der Doppelverbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$. Wird von Zinn und Salzsäure in Pyromekazonsäure übergeführt.

$Na.C_5H_4NO_4.C_5H_5NO_4$. Feine Nädelchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.C_5H_4NO_4.C_5H_5NO_4$. — $Ca(C_5H_4NO_4)_2$. Amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. — $Tl(C_{10}H_9N_2O_8)$. Schwer lösliche Nadeln. — $C_5H_5NO_4.HCl$. Harte Krusten, die von Wasser sofort in ihre Componenten zerlegt werden.

Pyromekazonsäure $C_5H_5NO_3$. *Bildung.* Bei 8tägiger Behandlung von Oxypyromekazonsäure mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (OST, *J. pr.* [2] 19, 203). — Rechtwinklige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Reagirt sauer; reducirt Silberlösung; giebt mit Eisenchlorid eine intensiv indigoblaue Färbung. Kräftige Säure. Die Salze oxydiren sich sehr rasch an der Luft und erzeugen blaue und violette Körper.

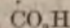
$C_5H_5NO_3.HCl$. Kleine Nadeln, scheidet mit Wasser sofort freie Pyromekazonsäure aus.

Amidopyromekonsäure $C_5H_5NO_3 = C_5H_3(NH_2)O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitropyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] 19, 193). — Lange Nadeln (aus Wasser), leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Reagirt neutral; giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in grün und schliefslich in blutroth übergeht. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Mit NH_3 und $BaCl_2$ entsteht keine blaue Fällung wie bei Pyromekazonsäure.

$C_5H_7NO_4.HCl + H_2O$. Grofse rhombische Säulen, sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Wasser nicht zersetzt; giebt ein Platindoppelsalz.

2. Säuren $C_7H_8O_3$.

1. **Uvinsäure** (Pyrotritarsäure) $CH_3.CO.CH.CH:C:CH_2$ *Bildung.* Bei der trock-



CO_2H

nen Destillation von Weinsäure, namentlich wenn dieselbe schnell geleitet wird, neben Brenztraubensäure (WISLICENUS, STADNICKI, *A.* 146, 306). — Bei 6stündigem Kochen von

(5 Thln.) Brenztraubensäure mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge Baryt... (3 Thle. krystallisirtes Barythydrat) (BÖTTINGER, *A.* 172, 241). Beim Erkalten krystallisirt die meiste Uvinsäure aus. — Der Aethylester entsteht beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure. $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_2H_5(OH) + C_7H_7O_3.C_2H_5 + CO_2$ (HARROW, *A.* 201, 145). — Carbopyrotritarsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Pyrotritarsäure. $C_8H_8O_5 = CO_2 + C_7H_8O_3$ (HARROW). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Brenztraubensäure mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid ... Stunden lang auf 140°, gießt das Produkt in Wasser und kocht die Flüssigkeit so lange mit Soda, bis alles Oel verschwunden ist. Auf Zusatz von H_2SO_4 wird jetzt Uvinsäure gefällt (BÖTTINGER, *B.* 13, 1969). — Krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln, aus Aether in kurzen dicken Säulen. Schmelzp.: 135° (HARROW). Mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Löslich in 400 Thln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure, von verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Benzoësäure $C_7H_6O_2$ (= $C_7H_8O_3 - H_2O$). Wird von Chloracetyl bei 140° nicht angegriffen. PCl_5 giebt ein Chlorid, das mit Wasser in HCl und Uvinsäure zerfällt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Erwärmt man etwas Pyrotritarsäure mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure und fügt dann 6 Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine kirschrothe Färbung (HARROW).

Salze: BÖTTINGER, *A.* 172, 243. — $Na.C_7H_7O_3 + 2H_2O$ (H.). — $Ca(C_7H_7O_3)_2 + 6H_2O$ ... Nadeln. — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 5H_2O$. Drusen. — $Zn(C_7H_7O_3)_2 + 8H_2O$ (charakteristisch). Drusen, in kaltem Wasser leichter löslich als in siedendem. — $Ag.C_7H_7O_3$. Dicker Niederschlag, ... beim Umkrystallisiren in kleine Prismen über.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_7O_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Aus Diacetsuccinsäureester (H.). — Anisähnlich riechendes Oel. Siedep.: 208—209° (HARROW). Schwerer als Wasser.

2. **Furfurpropionsäure.** *Bildung.* Aus Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 10, 357). — Krystallinisch; Schmelzp.: 50—51°. Färbt sich mit Salzsäure gelb; löslich in Wasser und Aether. Geht beim Behandeln mit Brom und dann mit Silberoxyd in Furonsäure $C_7H_8O_5$ über.

3. **Hydroxybenzoësäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ mit einer kalten zweiprocentigen Lösung von $KMnO_4$ (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* ... 327). — Dünne Nadeln; Schmelzp.: 274,5° (cor.). Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure $C_7H_6O_2$ und Wasser.

$Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_7H_7O_3$. Nicht ganz unlöslich in Wasser.

3. Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3 = C_4H_3O.(CH_2)_4.CO_2H$.

Bildung. Aus Furfurangelikasäure $C_9H_{10}O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364). — Oel. Geht beim Behandeln mit Brom und Silberoxyd in Butyrfuronsäure $C_9H_{12}O_5$ über (TÖNNIES, *B.* 12, 1200).

4. Diallylacetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.CO_2H$.

Bildung. Der **Aethylester** $C_2H_5.C_{10}H_{13}O_3$ entsteht durch Behandeln von Allylacetessigester mit Natriumalkoholat und Bromallyl (WOLFF, *A.* 201, 47). — Entsteht neben Allylacetessigester beim Behandeln von Acetessigester mit Jodallyl und Zink (O. HOFMANN, *A.* 201, 77). — Siedep.: 239—241°; spec. Gew. = 0,948 bei 25° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Kochen mit conc. wässriger Kalilauge in Alkohol, CO_2, Diallylaceton, essigsaures und diallylessigsaures Kalium $K.C_8H_{11}O_2$.

5. Camphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3 = (C_{10}H_{15}O).CO_2H$.

Bildung. Man löst 150 g Campher $C_{10}H_{16}O$ in 500 ccm Toluol und trägt in die auf 90° erhitzte Lösung 15—17 g Natrium ein. Hierauf wird (bei 90—100°) CO_2 eingeleitet und das Magma mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung scheidet bei mehrtägigem Stehen Borneol ab. Sie wird nach dem Filtriren mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 482). $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO$ (Borneol-Natrium) und $C_{10}H_{15}NaO + CO_2 = C_{11}H_{15}NaO_3$. — Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1879, 565), schmilzt unter Zersetzung bei 118—119° (B.); 123—124° (KACHLER, SPITZER, *B.* 13, 1412). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Spaltet sich beim Erhitzen völlig in CO_2 und Campher.

Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Na.C_{22}H_{31}O_6$ und $Ba.C_{22}H_{30}O_6$ (KACHLER, SPITZER).

Bromcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}BrO_3$. *Bildung.* Camphocarbonsäure wird lebhaft von Brom angegriffen. Bei der Darstellung der gebromten Säure muss daher gekühlt werden (SILVA, *B.* 6, 1092). — Krystallpulver; Schmelzp.: 109—110°. Sehr löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Zerfällt schon beim Kochen mit Alkohol in CO_2 und Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$. Auch die Salze sind sehr wenig beständig.

$Ba(C_{11}H_{14}BrO_3)_2$ und $Ag.C_{11}H_{14}BrO_3$ sind krystallinische Niederschläge.

6. Säuren $C_{20}H_{34}O_3$.

1. **Divalerylendivaleriansäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Isovaleriansäureäthylester, neben Isovalerylvaleriansäureester u. s. w. (GREINER, *Z.* 1866, 462). $4C_2H_5.C_5H_7O_2 + 6Na = C_{20}H_{33}NaO_3 + 4C_2H_5.ONa + NaOH + H_2$. (Ist wahrscheinlich ein zusammengesetzter Aether). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125,5—128,5°. Siedep.: 295°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. — Das Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es wird durch CO_2 zerlegt. Mit Blei-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen giebt es flockige Niederschläge. Aus dem Natriumsalz und Jodäthyl erhält man ein flüchtiges Aethylderivat.

2. **Pyrolithofellinsäure.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4$ (MALAGUTI, SARZEAU, *A.* 44, 289).

3. Dichromatinsäure.

Bildung. Beim Erhitzen von Chlorophyllan mit Aetzkali auf 200—250° (HOPPE, *H.* 4, 194). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt wird durch Salzsäure zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure verdampft man mit Alkohol und Soda zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockne und fällt den in Wasser gelösten Rückstand mit $BaCl_2$. — Die freie Säure ist purpurroth und sehr leicht zersetzbar. Ihre ätherische Lösung zeigt charakteristische Absorptionsstreifen und ein zweifarbiges Fluorescenzlicht. — Sehr unbeständig. Schon beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft scheidet sich ein violettschwarzer, in Aether schwer löslicher Körper ab. Derselbe löst sich in Soda und liefert ein Natriumsalz, dessen alkoholische Lösung roth fluorescirt. — Beim Schütteln von dichromatinsaurem Baryum mit Aether und verdünnter Salzsäure wird Phylloporphyrin gebildet, ein in verdünnter Salzsäure löslicher und daraus durch Baryt als bräunlich-flockiger Niederschlag fällbarer Körper, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknet.

$Ba(C_{20}H_{33}O_3)_2$. Hellpurpurrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und noch weniger in Alkohol.

XXVI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CO_2H$.

Bildung. Man kocht 8 Stunden lang 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. Natriumacetat und 4 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, *B.* 10, 357). $C_5H_4O_2 + C_2H_4O_2 = C_7H_6O_3 + H_2O$. — Lange Nadeln. Riecht zimmtartig. Schmelzp.: 135°. Leicht und schon mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 500 Thln. kaltem Wasser. Wird von conc. Salzsäure mit grüner Farbe gelöst. Mit Natriumamalgam entsteht (in wässriger Lösung) Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$.

Aldehyd (Furfurakroleïn) $C_7H_6O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Aldehyd und Furfurol mit Natronlauge (SCHMIDT, *B.* 13, 2342). $C_5H_4O_2 + C_2H_4O = C_7H_6O_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Furfurol und 2 Thln. Aldehyd (oder Paraldehyd) in 100 Thln. Wasser wird mit 5 Thln. 10procentiger Natronlauge erwärmt, bis eben Braunfärbung eintritt. Dann wird mit Weinsäure neutralisirt und destillirt; das Destillat schüttelt man mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung bis der Siedepunkt auf 210° gestiegen ist. Der Destillationsrückstand wird zum Erstarren gebracht, abgepresst, aus heißem Wasser umkrystallisirt und schließlich sublimirt. — Zimmetartig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51°; siedet oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Reducirt Silberoxyd mit Spiegelbildung, dabei in Furfurakrylsäure übergehend. Löst sich in einer Lösung von Anilin in Eisessig mit grüner Farbe.

2. Furfurangelikasäure $C_9H_{10}O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Bildung. Bei 12stündigem, allmählichem Erwärmen eines Gemenges von Furfurol, Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid von 100 bis auf 180° (BAYER, TÖNNIES, *B.*

10, 1364). — Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Natriumamalgam reducirt zu normaler Fur-valeriansäure $C_9H_{12}O_3$ (TÖNNIES, *B.* 12, 1200).

Erwärmt man Furfurol mit isobuttersaurem Kalium und Isobuttersäure-anhydrid, so beginnt schon bei 70° CO_2 zu entweichen. Bei 150° ist die Reaktion in 4 Stunden beendet, und man erhält wesentlich Furfurbutylen $C_8H_{10}O = C_4H_3O$. $CH.CH_2.CH_3$ (BAEYER, TÖNNIES). $C_5H_4O_2 + C_4H_8O_2 = C_8H_{10}O + CO_2 + H_2O$. — Siedep.: 153°.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ sind isomer mit den aromatischen Oxysäuren C_nH_{2n} (Salicylsäure u. s. w.).

Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

XXVII. Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Diese Säuren enthalten eine Carboxylgruppe und aufserdem zwei Hydroxyle.

1. Glycerinsäure $C_3H_6O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von wässrigem Glycerin $C_3H_8O_3$ mit Salpetersäure (DEBUS, *A.* 106, 79; SOKOLOW, *A.* 106, 95), daher auch bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins (WARREN, MÜLLER, *A.* 109, 122). Beim Erhitzen von 1 Vol. Glycerin und 20 Vol. Wasser und (4 At.) Brom auf 100° (BARTH, *A.* 124, 341). Beim Erwärmen von Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ mit Wasser; beim Kochen des Silbersalzes der flüssigen Chlormilchsäure mit Wasser. $Ag.C_3H_4ClO_3 + H_2O = C_3H_6O_4 + AgCl$ (MELIKOW, 13, 272). — *Darstellung.* Man mischt (in einer Röhre oder Cylinder) 50 g Glycerin mit Wasser und lässt durch eine Trichterröhre 50 g rauchende Salpetersäure darunter fliefsen. Gemenge bleibt 3—4 Tage in der Kälte stehen und wird dann im Wasserbade bis auf 90° verdunstet. Den erhaltenen Syrup lässt man längere Zeit stehen, wobei noch langsam Gasentwicklung stattfindet. Dann giebt man (auf jede Röhre) $^2/_3$ Liter und 133,3 g Bleiweifs hinzu. 1 Tag stehen und erhitzt hierauf 2 Stunden im Wasserbade. Man filtrirt und benutzt die dem ausgeschiedenen Bleisalz abfiltrirte Lauge zum wiederholten Ausziehen des Rückstandes (MULDER, *B.* 9, 1902). Das Bleisalz wird in heifsem Wasser gelöst und mit H_2S zerlegt.

Dicker Syrup. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Bei 10stündigem Erhitzen auf 105° entsteht das Anhydrid $C_3H_4O_3$, eine zähe, weiche Masse, die beim Behandeln mit Basen wieder in Glycerinsäure übergeht (DEBUS). Bei der trocknen Destillation von Glycerinsäure gehen zunächst Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ über, dann folgen Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ und CO_2 (MOLDENHAUER, *A.* 131, 323), Glycuvinsäure $C_8H_{10}O_6$ und einer syrupförmigen Säure $C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, *A.* 196, 92). — Beim Kochen von Glycerinsäure mit conc. Kalilauge werden Oxalsäure und Milchsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Aetzkali erhält man Ameisensäure und Essigsäure (DEBUS, *A.* 109, 228). — Beim Behandeln von Glycerinsäure mit PJ_3 oder mit conc. wässriger Jodwasserstoffsäure entsteht β-Jodpropionsäure (BEILSTEIN, *A.* 120, 226). — PCl_5 erzeugt das Chlorid der αβ-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.COCl$ (WERIGO, *A.* 167, 49; 170, 163). — Anhaltend mit gesättigter Salzsäure im Rohr erhitzt, entsteht Chlormilchsäure und dann Dichlorpropionsäure (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des glycerinsauren Kalks wird entweder wesentlich Essigsäure und daneben wenig Weingeist und Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 12, 474), oder Ameisensäure, neben wenig Essigsäure und etwas Alkohol (FITZ, *B.* 13, 1312) gebildet.

$NH_4.C_3H_5O_4$. Strahlige Krystalle, zerfliefslich (DEBUS.) — $KC_3H_5O_4.C_3H_6O_4$. Kleine Krystalle (D.). — $Mg(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$ (GARZAROLLI, *A.* 182, 193). — $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Krusten, ähnlich dem milchsauren Calcium, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (SOKOLOW.) — $Sr(C_3H_5O_4)_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt (G.). — $Ba(C_3H_5O_4)_2$. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, nicht in Alkohol (S.) — $Zn(C_3H_5O_4)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Undeutliche Krystalle, leicht löslich in Wasser (D.). — $Cd(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen (BARTH). — $Pb(C_3H_5O_4)_2$. Harte Krystallkrusten, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser (D.). — $Mn(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$ (G.). — $Cu(C_3H_5O_4)_2$. Blaue, mikroskopische Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, nicht in Alkohol (HUPPERT, *Chem. Centralbl.* 1863, 835; — GARZAROLLI).

Monoäthylester $C_2H_5.C_3H_5O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit 3—4 Vol. absoluten Alkohol auf 170—190° (HENRY, *B.* 4, 706). — Siedep.: 230—240°.

spec. Gew. = 1,193 bei 6°. — Salpeterschwefelsäure verwandelt den Ester in ein Dinitrat $C_2H_5(C_3H_3O_2)(NO_3)_2$, das ein in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet.

Glycerinsäureanhydrid $C_3H_4O_3$. *Bildung.* Bei längerem Aufbewahren von Glycerinsäure (SOKOLOW, *B.* 11, 679). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Alkohol und kochendem Aether. Löslich in 646,8 Thln. kochenden Wassers. Geht durch Wasser sehr langsam, schneller beim Kochen mit Kalkmilch, in Glycerinsäure über. Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen.

Isotrichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4 = CCl_3.C(OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Gallussäure (Salicylsäure oder Phenol) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, neben Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ (SCHREDER, *A.* 177, 282). Beim Behandeln von Trichloracetylcyanid mit Salzsäure. $CCl_3.CO.CN + 3H_2O = C_3H_3Cl_3O_4 + NH_3$ (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1938). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Gallussäure und 3 Thle. $KClO_3$ in 70 Thln. Wasser von 90° in einer Schale und trägt allmählich 14 Thle. käufliche Salzsäure ein. Durch Schütteln mit Aether wird die Isotrichlorglycerinsäure ausgezogen (Ausbeute $^1/_{20}$ Thl.), zurück bleibt die Tricarballylsäure. — Man erhitzt das Amid mit dem 6—8 fachen Gewicht an Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf 100°, im Rohr, und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die freie Säure wird aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (CLAISEN, ANTWEILER). — Lange flache Nadeln, Schmelzp.: 102°. Destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; löst sich in CS_2, Benzol und $CHCl_3$ nur bei Siedehitze; unlöslich in Ligroïn. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Siberlösung. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Chloroform und Oxalsäure. $C_3H_3Cl_3O_4 = CHCl_3 + C_2H_2O_4$. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Milchsäure $C_3H_6O_3$ gebildet.

$Na.C_3H_2Cl_3O_4 + H_2O$ (?). Prismen (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20. 198). — $Ca.(C_3H_2Cl_3O_4)_2$ und $Ba.(C_3H_2Cl_3O_4)_2$ krystallisiren in Nadeln, lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser (S.). Das im Vacuum über H_2SO_4, getrocknete Baryumsalz ist wasserfrei.

Amid $C_3H_2Cl_3O_3.NH_2$. *Darstellung.* Man versetzt je 5 g auf 0° abgekühltes Trichloracetylcyanid mit so viel Salzsäure (bei 0° gesättigt), dass auf 1 Mol. $C_2Cl_3O.CN$ 2 Moleküle Wasser kommen. Nach 12 stündigem Stehen wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit $CHCl_3$ und krystallisirt sie aus Aether um (CLAISEN, ANTWEILER). — Dicke Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 126,5—127° und geht dann in $C_3H_2Cl_3NO_2$ über. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn, mäfsig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Aceton.

Verbindung $C_3H_2Cl_3NO_2 = CCl_3.C(OH)\langle{}^{CO}_{NH}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erhitzen des Amids auf 90—100° (CLAISEN, ANTWEILER). — Pulver. Schmelzp.: 218°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in kleinen Blättchen und Prismen. Ziemlich leicht löslich in Aether, schwieriger in Wasser, namentlich in salzsaurem.

Serin (Glyceraminsäure oder Amidomilchäure S. 426 [?]) $C_3H_7NO_3 = C_2H_3(OH)(NH_2)CO_2H$. *Bildung.* Bei 24stündigem Kochen von Sericin (Seidenleim) $C_{15}H_{25}N_5O_8$ mit verdünnter Schwefelsäure (CRAMER, *J. pr.* 96, 76). — *Darstellung.* Man kocht Seide mit Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, bis eine 7—8 procentige Leimlösung entsteht, giebt $^1/_4$ Vol. Schwefelsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Dann wird mit CaO übersättigt und das Filtrat, während des Abdampfens, von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Erst krystallisiren Tyrosin und Gyps, dann Serin und zuletzt etwas Leucin. Das Serin wird in 40 Thln. kaltem Wasser gelöst, vom Tyrosin abfiltrirt und mit NH_3 und kohlensaurem Ammoniak der gelöste Kalk gefällt. — Krusten oder Drusen monokliner Krystalle. Löslich in 32 Thln. Wasser bei 10° und in 24,2 Thln. Wasser bei 20°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von salpetriger Säure in Glycerinsäure übergeführt.

$C_3H_7NO_3.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. — $C_3H_7NO_3.HNO_3$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_3)_2$. Tiefblaue Krystalle.

Cystin (Thioserin?) $C_3H_7NO_2S$. *Vorkommen.* Als Harnstein oder Harnsediment (Harngries). Bei einer Nierenentzündung fand sich Cystin dauernd im Harn, meist aufgelöst und beim Stehen als Bodensatz sich abscheidend (TÖL, *A.* 96, 247). In der Rindsniere (CLOËTTA, *A.* 99, 299). In typhoser Leber (SCHERER, *J.* 1857, 561). — *Darstellung.* Man löst Cystinharnsteine in Ammoniak (Unterschied von Harnsäure-Harnsteinen) und verdunstet an der Luft, oder man löst in Kalilauge und fällt die Lösung mit Essigsäure. — Sechsseitige Blättchen oder rhombische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in starken Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch organische Säuren, aber nicht durch Mineralsäuren fällbar. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Schwefelsäure. Mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure entweicht Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen mit Natron bildet sich Schwefelnatrium (DEWAR, GAMGEE, *J.* 814). — Cystin bildet mit Mineralsäuren krystallisirte Verbindungen.

2. Dioxybuttersäuren $C_4H_8O_4$.

1. *Bildung.* Aus zweifach-gebromter Buttersäure und Silberoxyd (PETRI, EGHIS, Z. 7, 179). — Dickes Oel, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird beim Erwärmen mit Silberoxyd zu Oxalsäure oxydirt.

$Ca(C_4H_7O_4)_2$. Blättchen, unlöslich in Alkohol. — $Zn(C_4H_7O_4)_2$. Blättchen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_4H_7O_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser.

2. Aus Glycerin. $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Chlorhydrin $C_3H_5(OH)_2Cl$ in eine 50° warme Lösung von 1 Thl. KCN in 3 Thln. Wasser bildet sich Cyanhydrin $C_3H_5(OH)_2.CN$. Die Lösung wird 6 Stunden lang mit verdünnter HNO_3 (1 Thl. Säure, 5—6 Thle. Wasser) gekocht und dann im Wasserbade verdunstet. Durch Alkohol wird Dioxybuttersäure ausgezogen (HANRIOT, A. ch. [5] 17, 104). — Dickes Oel, geht schon bei 100° in ein Anhydrid über. Die Salze krystallisiren schwer. — Das amorphe Calciumsalz wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ba(C_4H_7O_4)_2$. Gummiartig, wird durch Alkohol gefällt. — Die Säure wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt.

3. Hexerinsäure $C_6H_{12}O_4$.

Bildung. Beim Erhitzen von (1 Thl.) Dibromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{10}Br_2O_2$ (aus Aethylcrotonsäure und Brom) mit (5 Thln.) Wasser auf 100°, im Rohr (FITTIG, A. 200, 38). — Das Reaktionsprodukt wird vom gebildeten Oele C_5H_9Br abgegossen, durch Destillation etwas Aethylcrotonsäure entfernt und der Rückstand anhaltend mit Aether geschüttelt. — Kleine Nadeln oder sehr kurze, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn.

Das Calciumsalz ist äufserst leicht löslich in Wasser und trocknet zum dicken Gummi ein. — Das Barymsalz ist ein dicker Syrup. — $Cu(C_6H_{11}O_4)_2 + xH_2O$. Feine, hellblaue Nadeln. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in ein hellblaues, in Wasser ganz unlösliches basisches Salz.

4. Methylisobutylglycerinsäure $C_8H_{16}O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH)\langle^{CO_2H}_{CH(OH).CH_3}$.

Bildung. Entsteht, neben Heptinsäure $C_7H_{10}O_2$ und andern Körpern, durch Behandeln von gebromtem Isobutylacetessigester $C_8H_{13}BrO_3.C_2H_5$ (S. 450) mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 445). — Flüssig. Giebt beim Erhitzen gummiartige Anhydride. Ziemlich löslich in Wasser, namentlich in heifsem.

$Ca(C_8H_{15}O_4)_2$. Mikroskopische Nadeln.

5. Säuren $C_{16}H_{32}O_4$.

1. **Dioxypalmitinsäure.** *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ (Hypogäsäurebromid) mit Silberoxyd und Wasser oder bei 24stündigem Kochen von Oxyhypogäsäure (erstes Produkt der Einwirkung von Ag_2O auf Dibrompalmitinsäure) mit Kalilauge (SCHRÖDER, A. 143, 36). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Löslich in Alkohol und Aether.

$Ba(C_{16}H_{31}O_4)_2$. Kleine Körner, schwer löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

2. **Turpetholsäure** siehe Turpethin (Glukoside).

6. Isodioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.

Bildung. Beim Kochen von Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ mit Kalilauge (OVERBECK, A. 140, 72). — Krystallblätter, aus rhombischen Tafeln bestehend. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 120—130° in Wasser und Oelsäure (?).

$Ca(C_{18}H_{35}O_4)_2 + H_2O$ fällt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in grofsen Blättern (rhombische Tafeln), aus concentrirten Lösungen in Körnern aus. — $Ba(C_{18}H_{35}O_4)_2$. Körniger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{18}H_{35}O_4$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

7. Isodioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$.

Bildung. Beim Kochen von Oxyerucasäure $C_{22}H_{42}O_3$ mit Kalilauge (HAUSKNECHT, A. 143, 53). — Kleine Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. In kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in heifsem.

$Na.C_{22}H_{43}O_4$. Krystallkörner, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 205°. — $Ba(C_{22}H_{43}O_4)_2$. Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

XXVIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Fast alle bis jetzt bekannte Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind **zweibasisch** und nach der Formel $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ zusammengesetzt. Von **einbasisch-dreiatomigen Säuren** kennt man nur die **Dialdansäure** $C_8H_{14}O_4$. Wahrscheinlich existiren auch **einbasisch-zweiatomige** und **einbasisch-einatomige** Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die **zweibasischen Säuren** $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ **entstehen**: 1. aus den Bromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ durch Behandeln mit Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Cyanürs (Nitrils) mit Säuren oder Alkalien $C_nH_{2n}(CN)_2 + 4H_2O = C_nH_{2n}(CO_2H)_2 + 2NH_3$. — 2. Aus den **Cyanfettsäuren** $C_nH_{2n-1}(CN)O_2$ beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. $C_nH_{2n-1}(CN)O_2 + 2H_2O = C_nH_{2n-1}(CO_2H)O_2 + NH_3$. — 3. Aus den jodirten (oder bromirten) Fettsäuren beim Erhitzen mit Silberpulver. $2C_3H_5JO_2 + 2Ag = C_6H_{10}O_4 + 2AgJ$. — 4. Bei der Oxydation der höheren Homologen der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit rauchender Salpetersäure. — 5. Bei der Oxydation von Fetten oder höheren Fettsäuren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), und zwar geben die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ als höchstes Oxydationsprodukt **Sebacinsäure** $C_{10}H_{18}O_4$, die andern Säuren (Ricinolsäure, Oelsäure, Leinölsäure u. s. w.) **Azelaïnsäure** $C_9H_{16}O_4$. Daneben entsteht ein wesentlich aus **Nitrocaprinsäure** bestehendes Oel. Eine Säure $C_7H_{12}O_4$ (**Pimelinsäure**) wird bei der Oxydation von Fetten nicht gebildet (ARPPE, *Z.* 1865, 295). — 6. Durch Einführung von Alkylen in Malonsäure. Die Ester dieser Säure entwickeln mit Natrium Wasserstoff und liefern ein Natriumderivat, in welchem durch Behandeln mit Alkyljodüren, das Natrium gegen ein Alkyl ausgewechselt werden kann.

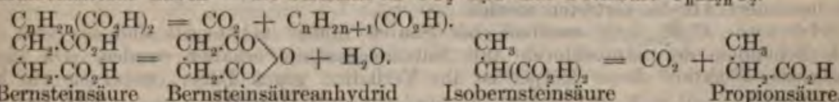
1. $CH_2.(CO_2.C_2H_5)_2 + Na = H + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$.
2. $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_5J = CH(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2 + NaJ$.

Aus dem Monoalkylmalonsäureester kann durch erneute Behandlung mit Natrium und Alkyljodür ein Dialkylmalonsäureester [z. B. $C(CH_3)(C_2H_5).(CO_2.C_2H_5)_2$] gebildet werden.

Bei der **Darstellung** von alkylirten Malonsäureestern wendet man nicht freies Natrium, sondern eine Lösung (der theoretischen Menge) dieses Metalls in der 10fachen Menge absoluten Alkohols an. Der Malonsäureester wird mit diesem Natriumalkoholat vermischt, das Alkyljodür hinzugegeben (bei der Darstellung von Dialkylmalonsäureestern wendet man 2 Mol. C_2H_5ONa an und giebt beide Moleküle des Alkyljodürs sofort hinzu), das Gemisch digerirt, bis die alkalische Reaktion desselben verschwunden ist, und dann der Alkohol abdestillirt. Zum Rückstande setzt man Wasser, hebt den alkylirten Malonsäureester ab und schüttelt die wässrige Schicht mit Aether. Der alkylirte Malonsäureester wird durch conc. Kalilauge verseift (die Monoalkylmalonsäureester verseifen sich leichter wie die Dialkylmalonsäureester), die Lösung mit HCl neutralisirt, dann mit $CaCl_2$ gefällt und das Calciumsalz durch HCl zerlegt. Die freie Säure zieht man durch Aether aus (CONRAD, *A.* 204, 129).

Die **zweibasischen Säuren** $C_nH_{2n-2}O_4$ sind fest, krystallinisch und meist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen gehen sie entweder unter Abgabe von Wasser in ein Anhydrid über, oder — und zwar diejenigen, welche die beiden Carboxyle an demselben Kohlenstoffatome haben — sie zerfallen in CO_2 und eine Fettsäure $C_nH_{2n}O_2$.

$C_nH_{2n}(CO_2H)_2 = CO_2 + C_nH_{2n+1}(CO_2H)$.



$\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O.$ $\qquad \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H(CO_2H)_2 \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}$

Bernsteinsäure   Bernsteinsäureanhydrid   Isobernsteinsäure   Propionsäure.

Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen, wie es scheint, **alle zweibasischen Säuren** $C_nH_{2n-2}O_4$ in wässriger Lösung in CO_2 und eine Fettsäure (SEEKAMP, *A.* 122, 113; 133, 253).

Die Derivate zweibasischer Säuren sind im Allgemeinen gleicher Art, wie jene der einbasischen. Die Eigenthümlichkeiten der ersteren werden nur bedingt durch die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen. So erhält man die **Säurechloride** nur bei Anwendung von **zwei Mol.** PCl_5 auf **ein Mol.** der Säure $C_2H_4.(CO.OH)_2 + 2PCl_5 = C_2H_4.(COCl)_2 + 2POCl_3 + 2HCl$. Wendet man nur **ein Mol.** PCl_5 an, so entsteht das **Säureanhydrid**: $C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4.(CO)_2O + POCl_3 + 2HCl$. Das PCl_5 wirkte dann blos wasserentziehend.

Die **Säureanhydride** entstehen auch (nicht immer — siehe oben) beim Erhitzen der Säure für sich oder beim Behandeln derselben mit P_2O_5. Ferner bei der Einwirkung von Chloracetyl (Chlorbenzoyl u. s. w.) auf die Säuren oder deren Salze (GERHARDT, CHIOZZA; — HEINTZ). $C_2H_4.(CO_2)_2Ba + 2C_2H_3O.Cl = C_2H_4.(CO)_2O + (C_2H_3O)_2O + BaCl_2$ (vgl. ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326 u. 1883). Oder auch: $C_2H_4.(COCl)_2 + 2Na.C_2H_3O_2 = C_2H_4(CO)_2O + (C_2H_3O)_2O + 2NaCl$.

Diese Reaktionen beruhen offenbar auf dem Umstande, dass zweibasische Säuren keine gemischten Anhydride bilden, oder dass diese äufserst unbeständig sind und sofort in ihre Componenten zerfallen.

Die Amide zweibasischer Säuren werden genau wie jene der einbasischen Säuren bereitet, durch Behandeln der zusammengesetzten Aether oder der Säurechloride mit Ammoniak, oder auch durch Erhitzen der Ammoniaksalze. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfallen einige von ihnen in NH_3 und ein Säureimid $C_2H_4(CO.NH_2)_2 = NH_3 + C_2H_4(CO)_2.NH$. Letztere werden leichter erhalten durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze. Bei vorsichtigem Erwärmen mit einer äquivalenten Menge Base (am besten Kalk oder Baryt) nehmen die Imide 1 Mol. Wasser auf und geben Salze der Aminsäuren. $C_2H_4.(CO)_2.NH + H_2O = \begin{array}{l} CH_2.CO.NH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.OH \end{array}$. Erwärmen mit überschüssiger Base führt die Aminsäure oder ihre Salze sofort in NH_3 und die Säure $C_nH_{2n-2}O_4$ über. Beim Erhitzen der Amide mit Ammoniak entsteht zunächst ein Ammoniaksalz der Aminsäure. $\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ \dot{C}O.NH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.NH_2 \\ \dot{C}O_2.NH_4 \end{array}$. Die Aethylester der Aminsäuren entstehen bei der Einwirkung von wenig Ammoniak auf die Ester $C_nH_{2n-4}O_4(C_2H_5)_2$.

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ \dot{C}O.OC_2H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CO.NH_2 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Ueberschüssiges Ammoniak bildet natürlich ein Amid.

$$\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CO.NH_2 \\ \dot{C}O.NH_2 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Die Nitrile $C_nH_{2n}.(CN)_2$ der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind bis jetzt (außer dem Cyan) noch nicht aus den Ammoniaksalzen durch Wasserentziehung dargestellt worden. Man erhält sie nur durch doppelte Umsetzung aus den Bromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ mit KCy.

Es leiten sich von einem neutralen Ammoniaksalz ab: das Amid und Nitril, von dem sauren Ammoniaksalz: die Aminsäure und das Imid:

$\begin{array}{l} CH_2.CO_2.NH_4 \\ \dot{C}H_2.CO_2.NH_4 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH_2 \\ \dot{C}H_2.CO_2.NH_4 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.NH_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2.CN \\ \dot{C}H_2.CO.NH_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2.CN \\ \dot{C}H_2.CN \end{array}$
Bernsteinsaures NH_3	Succinaminsaures NH_3.	Succinamid	Cyanpropionsäureamid	Succinonitril
$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H.NH_4 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO.NH_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CN \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{array} \rangle NH.$	
Saures bernsteinsaures NH_3	Succinaminsäure	Cyanpropionsäure	Succinimid.	

Als Zwischenprodukte zwischen neutralem Ammoniaksalz und Nitril erscheinen das Ammoniaksalz der Aminsäure und das Amid der Cyanfettsäuren. Man sieht ferner, dass die Imide isomer mit den Cyanfettsäuren sind.

Alle Ammoniakderivate zweibasischer Säuren zerfallen beim Kochen mit Alkalien in Säuren, NH_3 und die Säure. Der Wasserstoff des NH_2 oder NH-Restes kann durch Radikale, besonders Alkyle, vertreten werden.

Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_2$ zweibasischer Säuren (aufser Glyoxal) sind bis jetzt nur durch Behandeln der Säurechloride mit Natriumamalgam erhalten worden. Die eigenthümlichste Reaktion dieser Körper ist ihr Verhalten gegen Baryt, wobei sie ein Mol. Wasser aufnehmen und in Säuren $C_nH_{2n}O_3$ übergehen. $\begin{array}{l} CH_2.COH \\ \dot{C}H_2.COH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2.CH_2.OH \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{array}$

Diese Reaktion lässt vermuthen, dass diese vermeintlichen Aldehyde Anhydride der zweibasisch-zweiatomigen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ sind. $\begin{array}{l} CH_2.COH \\ \dot{C}H_2.COH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CO \end{array} \rangle O.$

Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit rauchender Salpetersäure werden ölige, indifferente Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ erhalten, die man als Halbaldehyde der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ betrachtet hat. Durch Bromwasser gehen sie in der That in Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ über. Merkwürdigerweise werden sie aber von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen, was nicht für ihre Aldehydnatur spricht. Der niedrigste Halbaldehyd $C_nH_{2n-2}O_3$ — die Glyoxylsäure $\begin{array}{l} CHO \\ \dot{C}O_2H \end{array}$ — ist zugleich eine kräftige Säure.

Von ketonartigen Derivaten der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ ist bis jetzt nur das Suberon $C_7H_{12}O = C_6H_{12}.CO$ durch Destillation der Korksäure $C_8H_{14}O_4$ mit Kalk erhalten worden. Gewöhnlich zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ beim Glühen mit Kalk in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff. $C_nH_{2n-2}O_4 = 2CO_2 + C_{n-2}H_{2n-2}$ $(= C_nH_{2n+2})$. —

Das Diäthylsuccinyl $\begin{matrix} CH_2.CO.C_2H_5 \\ CH_2.CO.C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Chlorsuccinyl und Zinkäthyl) ist ein Diketon, es enthält zwei CO-Gruppen.

1. Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Vorkommen. Selten im freien Zustande (in Boletus sulfureus), meist an Basen gebunden in vielen Pflanzen. Als Ammoniaksalz im Guano. Als Natriumsalz in Salsola — und Salicorniaarten. An Kali gebunden (als Kleesalz) in Oxalis acetosella, Rumex acetosa u. a. Calciumoxalat findet sich in vielen Wurzeln (Rhabarber, Runkelrübe, Iris florentina . . .), in Lichenarten u. s. w.; ferner in einigen Blasen- und Nierensteinen („Maulbeersteine"), in Harnsedimenten, im Harne der Carnivoren, im Menschenharn, besonders nach dem Genuss von Sauerampfer und moussirenden Getränken; in den Excrementen der Raupen u. s. w. und als Mineral (WHEWELLIT). Oxalsaures Eisenoxydul (Humboldtin) ist in Braunkohlenlagern aufgefunden worden. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, besonders Zuckerarten, Kohlenhydrate, Pflanzensäuren. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Citronen-, Ameisen-, Weinsäure) und von Glykol mit Aetzkali. Aus C_2Cl_6 und (8 At.) festem Kali bei 210—220° (GEUTHER, *A.* 111, 174). Beim Erhitzen von Natrium-(oder Kalium-) Amalgam im CO_2-Strome auf 360° (DRECHSEL, *A.* 146, 140). $2CO_2 + 2Na = Na_2C_2O_4$. — Beim Stehen einer wässrigen Cyanlösung entsteht oxalsaures Ammoniak. $CN_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$. Cyan, mit wässriger Aldehydlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246) oder mit concentrirter Salzsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 66) in Berührung, geht in Oxamid über. Cyangas in mit HCl gesättigten, absoluten Alkohol geleitet, erzeugt Oxalester. $2CN + 4C_2H_5.OH + 4HCl = C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$ (VOLHARD, *A.* 158, 118). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Holzspäne (die holzigen Abfälle der Braunkohlen oder Sägespäne), Aetzkali und Aetznatron auf 240—250°, laugt mit Wasser aus und verdampft bis zum spec. Gew. 1,35. Beim Erkalten krystallisirt Natriumoxalat, während alles Kali als Pottasche in Lösung bleibt. Das Natriumsalz wird mit Aetzkalk gekocht und das Calciumoxalat mit Schwefelsäure zerlegt. Mit Aetznatron allein, ohne Kali, erhält man viel weniger Oxalsäure (POSSOZ, *J.* 1858, 242; THORN, *J. p.* [2] 8, 182). — Für die Darstellung im Kleinen erhitzt man 1 Thl. Zucker (oder Glukose, Stärke) mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,245) und verdampft zur Krystallisation. Die Mutterlauge, welche Zuckersäure u. a. K. enthält, wird unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure weiter eingedampft (THOMPSON, *J.* 1847/8, 498). — *Reinigung.* Der Oxalsäure haftet sehr hartnäckig Alkali (Kali) an. Man krystallisirt sie deshalb aus siedender (10—15 procentiger) Salzsäure um. Die Krystalle werden abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (STOLBA, *J.* 1874, 571). — Nach SIEBOLD (*J.* 1875, 519) digerirt man 1 Thl. käuflicher Oxalsäure mit 5 Thln. Wasser, bei 38°, lässt 6 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und dampft das Filtrat auf $^2/_3$ ein. Die ausgeschiedene Säure wird gewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,630 (HUSEMANN); 1,531 (RÜDORFF, *B.* 12, 251); 1,653 bei 18,5°, gegen Wasser von 4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Verliert das Krystallwasser bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure. Sublimirt bei 150—160° unzersetzt, bei stärkerem Erhitzen tritt daneben Zersetzung ein, in CO, CO_2 und Ameisensäure. Bei 212° schmilzt die wasserfreie Säure; sie zerfällt bei hoher Temperatur glatt in CO und CO_2 (LORIN). Verdünnte wässrige Lösungen der Oxalsäure zersetzen sich mit der Zeit (BIZIO, *Z.* 1870, 52), unter Pilzvegetation. Erhitzt man (z. B. $^1/_{10}$ Normallösung) $^1/_2$ Stunde lang auf 60—70°, so wird die Zersetzung völlig verhindert (NEUBAUER, *Fr.* 9, 392). Wird durch eine concentrirte wässrige Lösung bei 100° ein indifferentes Gas geleitet, so tritt Zerlegung und Abspaltung von CO_2 ein (CARLES, *Z.* 1870, 576). — Eine 5procentige Oxalsäurelösung, der 1% salpetersaures Uranoxyd zugesetzt ist, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst bei 100°. An der Sonne tritt aber sofort lebhafte Zersetzung in CO, CO_2 und Ameisensäure ein (SEEKAMP, *A.* 122, 113). — Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100° werden CO_2 und Ameisensäure gebildet (BERTHELOT, *A.* 98, 139); in höherer Temperatur wird aber auch das Glycerin zersetzt, und man erhält CO_2 und Allylalkohol (TOLLENS). — Wasserentziehende Mittel (conc. H_2SO_4 u. a.) zerlegen die Oxalsäure in CO und CO_2. Aehnlich wirkt conc. Ameisensäure bei 105°, wobei jedoch auch die Ameisensäure in CO und H_2O zerfällt (LORIN, *B.* 9, 638). — Das stete Zerfallen der Oxalsäure in CO und Ameisensäure macht es begreiflich, dass dieselbe ein kräftiges Reduktionsmittel ist. Beim Zusammenreiben von 4 Thln. wasserfreier Oxalsäure mit 21 Thln. trocknem Bleisuperoxyd kommt die Masse ins Glühen (BÖTTGER, *J. pr.* 8, 477). Oxalsäure mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 erwärmt, geht völlig in CO_2 über (Analyse des Braunsteins). Uebermangansaures Kalium oxydirt bei 35—40° sofort zu CO_2 (HEMPEL) (Titerstellung der Chamä-

leonlösung)). Die Oxalsäure reducirt Goldlösungen, HJO_3, CrO_3 u. s. w. — Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird sie zu Glykolsäure $C_2H_4O_3$ reducirt.

Die Oxalsäure ist giftig. Oxalsäure wird in der Kattundruckerei als Aetzbeize (bei der Türkischrothfärberei) gebraucht, in der Woll- und Seidenfärberei, zum Strohbleichen u. s. w.

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirte Säure löst sich bei 14,5° in 10,46 Thln. Wasser (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Sie löst sich in 2,5 Thln. kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem, dabei aber zum Theil in Oxaläther übergehend. 100 Thle. reiner Aether lösen bei 15° 1,266 Thle. Säure. 100 Thle. einer Lösung in Alkohol von 90% halten 12,816 Thle. und in absolutem Alkohol 19,18 Säure gelöst bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreier Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (ALLUARD, *A.* 133, 292):

Bei 0° . . .	3,6 Thle.	Bei 50° . . .	32,1 Thle.
„ 10° . . .	5,3 „	„ 60° . . .	44,5 „
„ 20° . . .	10,2 „	„ 70° . . .	63,5 „
„ 30° . . .	15,9 „	„ 80° . . .	97,8 „
„ 40° . . .	22,8 „	„ 90° . . .	120,0 „

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 17,5 (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 301):

5% . . . 1,0160
10% . . . 1,0271.

Wasserfreie Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Wird in rhombischen Oktaëdern erhalten, beim Behandeln der wasserhaltigen Säure mit conc. Schwefelsäure (REICHARDT, *J.* 1864, 371). Auf 1 Thl. Oxalsäure wendet man 12 Thle. H_2SO_4 an (VILLIERS, *Bl.* 33, 415). Zieht rasch Wasser an.

Oxalsaure Salze: LENSSEN, SOUCHAY, *A.* 99, 31; 100, 308; 102, 35; 103, 308; 105, 245; — RAMMELSBERG, *J.* 1854, 387; 1855, 463; — SCHABUS, *J.* 1854, 392; — NICHOLS, *Z.* 1870, 532. — Die Oxalsäure ist eine kräftige Säure, deren Lösung stark sauer reagirt. Beim Erhitzen von trocknem Kochsalz mit krystallisirter Oxalsäure entweicht alle Salzsäure. Aus einer mit Oxalsäure versetzten Lösung von Kochsalz oder Chilisalpeter krystallisirt (saures) Natriumoxalat (DÖBEREINER, *J. pr.* 15, 317). — Verhalten der Oxalsäure gegen verschiedene Salze: SLATER, *J.* 1856, 445.

Die Oxalsäure bildet neutrale, saure und Doppelsalze. Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. Die neutralen Salze der Alkalien reagiren neutral (Anwendung der Oxalsäure in der Alkalimetrie). Alle übrigen Salze sind unlöslich in Wasser und lösen sich in Mineralsäuren. Sie werden beim Glühen zersetzt; das Silbersalz explodirt hierbei heftig.

$(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$. Lange rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,475 (SCHIFF, *A.* 112, 88). Löslich in 23,69 Thln. Wasser bei 15° (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Ammoniaksalze (NH_4Cl, $NH_4.C_2H_3O_2$) vermindern die Löslichkeit in Wasser (HEINTZ, *J.* 1862, 276). Zerfällt beim Erhitzen in CO, CO_2, NH_3, Cyan, Blausäure und Oxamid. — $(NH_4).HC_2O_4 + H_2O$. Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,556 (SCHIFF). Entwickelt beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3, Blausäure, Ameisensäure und lässt einen Rückstand von Oxaminsäure (BALARD). — $(NH_4)HC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Trikline Krystalle. Löslich in 39,68 Thln. Wasser von 7,8° (N.). — $(NH_4)HSO_4 + C_2H_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diammoniumoxalat in conc. Schwefelsäure und nicht allzu langes Kochen (MARIGNAC, *J.* 1857, 135). — Monokline Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Wasser schiefst zuerst Oxalsäure an.

Oxalsaures Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_2H_2O_4$. Trikline flache Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 232).

Methylaminoxalat $(CH_3NH_2)_2.H_2C_2O_4$. Säulen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 80).

Saures oxalsaures Trimethylamin $N(CH_3)_3.H_2C_2O_4$. Rhombische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 375).

Oxalsaures Aethylamin (WURTZ, *A.* 76, 334). $[N(C_2H_5)H_2]_2.H_2C_2O_4$. Monokline Krystalle (L.). — $N(C_2H_5)H_2.H_2C_2O_4$. Rhombische Blättchen (L.). — Oxalsaures Triäthylamin $N(C_2H_5)_3.H_2C_2O_4$. Rektanguläre Blättchen (L.).

$Li_2.C_2O_4$. Warzen, löslich in 13,1 Thle. Wasser von 19,5°. Unlöslich in Alkohol (S., L.). — $LiH.C_2O_4 + H_2O$. Tafeln, löslich in 14,8 Thln. Wasser bei 10° (RAMMELSBERG); in 12,8 Thln. bei 17° (S., L.).

$Na_2.C_2O_4$. Krystallpulver. Löslich in 31,1 Thl. Wasser bei 15,5°; in 15,8 Thln. siedendem Wasser (S., L.); in 31,6 Thln. bei 13° (N.). — $NaH.C_2O_4 + H_2O$. Kleine, monokline Krystalle (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 374), löslich in 60,3 Thln. Wasser von 15,5°; in 4,7 Thln. siedendem Wasser (S., L.); in 67,57 Thln. bei 10° (N.).

$K_2.C_2O_4 + H_2O$. Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,080 (SCHIFF). Löslich in 3,03 Thln. Wasser bei 16° (N.). — $KH.C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle. — $(KH.C_2O_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 463; RAMMELSBERG; NICHOLS). Löslich in 26,21 Thln. Wasser von 8° (N.). — $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Trikline Krystalle. Spec. Gew. = 1,765 (SCHIFF). Löslich in 55,25 Thln. Wasser bei 13° (N.). — Sauerkleesalz ist oft $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (NICHOLS), meist aber ein Gemenge dieses Salzes mit dem sauren Salze $KH.C_2O_4$ (FRANZ).

Spec. Gewicht der Lösungen bei 17,5° (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 302).

Procente	$K_2C_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$.
1 %			1,0047
2 „		1,0110	1,0093
5 „	1,0337	1,0271	—
10 „	1,0656	—	—
15 „	1,0977	—	—
20 „	1,1306	—	—
25 „	1,1638	—	—

$Rb_2.C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle (PICCARD, *J.* 1862, 125; GRANDEAU, *J.* 1863, 184). — $RbH.C_2O_4$. Monokline Krystalle. — $RbH.C_2O_4.H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1246 (bei 18°). Löslich in 47 Thln. Wasser von 21° (STOLBA, *J.* 1877, 242).

$Be.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$. Rhombische Krystalle (DEBRAY, *J.* 1855, 360; 1857, 295). — $Be.C_2O_4 + K_2C_2O_4$. In kaltem Wasser wenig löslich. — $Mg.C_2O_4 + 2H_2O$. Sandiges Pulver; löslich in 1500 Thln. Wasser von 16°, in 1300 Thln. siedendem Wasser (S., L.) — $Mg.C_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $5Mg.C_2O_4 + 13(NH_4)_2.C_2O_4 + 24H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 5(NH_4)_2.C_2O_4 + 8H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 7(NH_4)_2.C_2O_4 + 8H_2O$. — $Mg.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 6H_2O$ (S., L.)

$Ca.C_2O_4 + H_2O$. Krystallpulver aus monoklinen Tafeln bestehend, unter dem Mikroskop briefcouvert-ähnliche Tafeln (SCHMID, *A.* 97, 225). Spec. Gew. = 2,200 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Dieses Salz bildet sich stets aus concentrirten oder warmen Lösungen. Beim Fällen verdünnter Lösungen, in der Kälte, erhält man ein Gemenge dieses Salzes mit $CaC_2O_4 + 3H_2O$. Letzteres wird rein erhalten durch Auflösen (nicht bis zur Sättigung) von Calciumoxalat in auf 100° erwärmter Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und Stehenlassen in der Kälte. Es krystallisirt in Quadratoktaëdern und ist (von SCHMID) im Safte einiger Cacteen beobachtet worden. — Calciumoxalat ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Chloralkalien und $CaCl_2$, $BaCl_2$. Es löst sich in Mineralsäuren, sowie in heifsen Lösungen von $MgCl_2$, $ZnCl_2$, indem dabei MgC_2O_4, ZnC_2O_4, neben $CaCl_2$, entstehen. Durch überschüssiges Ammoniumoxalat wird aus diesen Lösungen Calciumoxalat gefällt (S., L., *A.* 100, 311). (Trennung des Ca von Mg). Das Krystallwasser entweicht erst bei 205°. In höherer Temperatur zerfällt CaC_2O_4 glatt in weifses $CaCO_3$ und CO. Erhitzt man das wasserhaltige Salz sofort auf Rothgluth, so ist der Rückstand von $CaCO_3$ grau. — $Ca.C_2O_4 + CaCl_2 + 7H_2O$. *Bildung.* Durch Auflösen von 1 Thl. CaC_2O_4 in 15 Thln. warmem HCl (spec. Gew. = 1,14) (FRITZSCHE, *J.* 1864, 372 u. P. 28, 121). Beim Uebergiefsen von feuchtem CaC_2O_4 mit conc. $CaCl_2$-Lösung (RAINEY, *J.* 1865, 377). Dünne Tafeln oder Blätter. — $3CaC_2O_4 + CaCl_2 + 8H_2O$ (F.). — $2CaC_2O_4 + CaCl_2 + 24H_2O$ (S., L., — (?) F.).

$Sr.C_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (kalt gefällt), — $Sr.C_2O_4 + H_2O$ (heifs gefällt). Löslich in 12000 Thln. kalten Wassers. — $Sr(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$ (S., L.). — $Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 6H_2O$; — $3Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 16H_2O$ (RAINEY, *J.* 1865, 377). — $Ba.C_2O_4 + H_2O$. Löslich in 2590 Thln. kalten und in 2500 Thln. heifsen Wassers. Bei Siedehitze wird das Salz $BaC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ gefällt. Löst sich leicht in conc. heifser Oxalsäurelösung. Aus der Lösung krystallisirt [in monoklinen Prismen (LOSCHMIDT)]: $Ba(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$. Löslich in 392 Thln. Wasser von 17° (S., L.).

$Zn.C_2O_4 + 2H_2O$ (MARCHAND); spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 2,582 bei 17,5°; = 2,562 bei 24,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $Zn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 3H_2O$ (KAYSER); — $Zn.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 4H_2O$ (KAYSER). — $Cd.C_2O_4$ (heifs gefällt); spec. Gew. = 3,310 bei 17° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE). — $Cd.C_2O_4 + 3H_2O$ (kalt gefällt). Löslich in 13000 Thln. kalten Wassers. — $Cd.C_2O_4 + 4(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (RAMMELSBERG). — $Cd.C_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 8(NH_4)_2C_2O_4 + 11H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$ (S., L.). — $(Hg_2)C_2O_4$. Ganz unlöslich in siedendem Wasser (S., L.). — $2Hg_2.C_2O_4 + Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J.* 1858, 402). — $Hg.C_2O_4$. Ganz unlöslich in kaltem Wasser. Explodirt heftig durch Stofs und Schlag. Zerfällt bei 162° glatt in CO_2 und $Hg_2.C_2O_4$ (S., L.). $2Hg.C_2O_4 = Hg_2C_2O_4 + 2CO_2$. — $Hg.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $Hg.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.).

$Sc_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (NILSON, *B.* 13, 1447). — $Yt_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BUNSEN, BAHR, *A.* 137, 25; DELAFONTAINE, *Bl.* 5, 167; CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 294). — $Yt_2(C_2O_4)_3 + 4K_2C_2O_4 + 12H_2O$; — $Yt_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$ (CL., H.). — $Ce_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$. Löslich in 8175 Thln. Wasser (JOLIN, *Bl.* 21, 540; — vgl. ERK, *Z.* 1871, 111). — $Er_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BAHR, BUNSEN). Unlöslich in Wasser (CLÈVE, HOEGLUND). — $Er_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$; — Er₂(C
$4K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (CL., H.). — $Al_2O_3.2C_2O_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$; — Al

$3(NH_4)_2C_2O_3 + 5H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + Na_2C_2O_4 + 5H_2O$ (LENSSEN, LÖWENTHAL, *J.* 18.., 276). — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 2Na_2C_2O_4 + 7H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 3Na_2C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + K_2C_2O_4 + 3H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 2K_2.C_2O_4 + 3H_2O$. — $Al_2O_3.2C_2O_3 + MgC_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 3BaC_2O_4 + 9H_2O$ (COLLIN, *B.* 3, 315). — $Jn_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (WINKLER, *J.* 1867, 266). — TlC_2O_4 (KUHLMANN, *A.* 126, 76). Löslich in 69,27 Thln. Wasser bei 15°, in 11,07 Thln. bei 100° (CROOKES, *J.* 1864, 254 u. 256). — $TlH.C_2O_4 + H_2O$. Löslich in 18,73 Thln. Wasser von 15° (CROOKES). — $Tl_2(C_2O_4)_3$ (?) (WILLM, *Z.* 1865, 491); — $Tl_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_3 + 6H_2O$ (STRECKER, *A.* 135, 212).

$Ti(C_2O_4)_2 + 12TiO_2 + 12H_2O$ (ROSE; vgl. HERMANN, *Z.* 1866, 404). — $La_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). — $Yb_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ (NILSON, *B.* 13, 1437). — $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197; CLÈVE, *Bl.* 21, 122). — $Th(C_2O_4)_2 + 2K_2.C_2O_4 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $Sn.C_2O_4$ (HAUSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 104); spec. Gew. = 3,558 bei 18°; = 3,584 bei 23,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $Sn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ (H., L.). Kann auch mit $3H_2O$ erhalten werden (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 465); — $Sn.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + H_2O$ (H., L.). Trikline Krystalle (R.) — $6SnO_2.C_2O_3 + 6H_2O$ (H., L.). — $Pb.C_2O_4$. Zerfällt beim Erhitzen in CO, CO_2, Pb_2O (vgl. MAUMENÉ, *Bl.* 13, 194). — $PbC_2O_4.2PbO$ (PELOUZE, *A.* 42, 206). — $PbC_2O_4 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$ (P.); — $PbC_2O_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (P.).

$As.K_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (S., L., *A.* 105, 255). — $Sb_2O_3.(C_2O_3)_2 + H_2O$ (S., L.; SVENSSON, *B.* 3, 314). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 10H_2O$ (Sv.); — $2Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 16H_2O$ (Sv.); — $Sb(C_2O_4)_2H + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (Sv.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$ (S., L.). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 + 9H_2O$ (Sv.). Krystallisirt mit $10H_2O$ (S., L.). Monokline Krystalle (? RAMMELSBERG, *J.* 1855, 463). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$ (Sv.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (Sv.); hält $12H_2O$, von denen es $6H_2O$ beim Trocknen verliert (S., L.). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 3H_2O$ (Sv.). — $Bi_2(C_2O_4)_3 + 7\frac{1}{2}H_2O$ (S., L.); — $Bi(OH)C_2O_4 + \frac{1}{4}H_2O$ (HEINTZ, *A.* 111, 205). — $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.); — $BiK(C_2O_4)_2 + H_2O$ (Sv.); — $BiK(C_2O_4)_2 + 3K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.); — $BiK(C_2O_4)_2 + 5K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.).

$Cr(NH_4)_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Blaue, monokline Blättchen (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG), löslich in $1\frac{1}{3}$ Thln. Wasser von 15° (BERLIN); — $Cr(NH_4)(C_2O_4)_2 + 4H_2O$. Rothe Krystalle (BERLIN). — $CrNa_3(C_2O_4)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Blaue, monokline Tafeln (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS, *J.* 1854, 393). — $CrK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Blaue monokline Säulen (M., R., B., SCH); löslich in 5 Thln. Wasser von 15° (B.). *Darstellung.* Man kocht 19 Thle. $K_2Cr_2O_7$ mit 23 Thln. krystallisirtem neutralem Kaliumoxalat und 55 Thln. krystallis. Oxalsäure (CROFT). — $CrK(C_2O_4)_2 + 4H_2O$. Rothe, monokline Krystalle. *Darstellung.* Durch Kochen von 19 Thln. $K_2Cr_2O_7$ mit 55 Thln. krystallis. Oxalsäure (CROFT). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3CaC_2O_4 + 18H_2O$. Rosenrothe Blättchen (BERLIN); krystallisirt mit $36H_2O$ in dunkelvioletten Nadeln (REECE, *C. r.* 21, 1116); — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (R.). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 18H_2O$. Dunkelviolette Nadeln, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser (REECE). Krystallisirt auch mit $12H_2O$ (R.); spec. Gew. = 2,372 bei 27° (CLARKE, KEBLER, *B.* 14, 36) und mit $7H_2O$; spec. Gew. = 2,896 bei 28° (C., K.). — $Di_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252. — $Ur(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. Grünes Pulver (PELIGOT, *A.* 43, 275) aus quadratischen Säulen bestehend (SEEKAMP, *A.* 122, 115). In Wasser fast unlöslich. — $Ur(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4$ (RAMMELSBERG). — $(UrO_2).C_2O_4 + 3H_2O$. Gelbe Krystallkörner (P.); — $(UrO_2).C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$. Gelbe, rhombische Säulen (P.); — $(UrO_2).C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 3H_2O$. Gelbe, schiefe rhombische Säulen (EBELMEN, *A.* 43, 296).

$MnC_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (S., L.) Nach GORGEU (*J.* 1858, 245) krystallisirt das in der Kälte gefällte Salz mit $3H_2O$ in rosenrothen, prismatischen Nadeln, während man aus heifsen Lösungen farblose Oktaëder mit $2H_2O$ erhält. Ueber Schwefelsäure getrocknet hält es $2H_2O$ (SCHNEIDER, *A.* 113, 78). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,422 — 2,457 bei 21,7° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1398). Löslich in 2460 Thln. kaltem Wasser und in 1250 Thln. siedendem Wasser. Hinterlässt beim Glühen im CO_2-Strome reines MnO (LIEBIG, *A.* 95, 117). — $MnC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$ (S., L.); — $MnC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $MnC_2O_4 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$; — $MnC_2O_4 + 5(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$; — $MnC_2O_4 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$ (S., L.). — $MnC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.). — $MnK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (? S., L., *A.* 105, 254).

Eisenoxalate: EDER, VALENTA, *M.* 1, 763. — $Fe.C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL, *J.* 1855, 465). Citronengelbes Pulver, löslich in 4500 Thln. kalten und in 3800 Thln. heifsen Wassers (S., L.). Leicht löslich in einer Lösung von Eisenoxydoxalat. Zerfällt beim Erhitzen bei Luftabschluss in CO, CO_2 und FeO, dem nur wenig Eisen beigemengt ist (LIEBIG). — $(NH_4)_2Fe(C_2O_4)_2 + 3H_2O$. Goldgelbe, kleine Krystalle. Ist im feuchten Zustande sehr unbeständig. Scheidet beim Uebergiefsen mit Wasser Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — $K_2.Fe(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (SOUCHAY, LENSSEN). Hält $1H_2O$ und bildet kleine, goldgelbe Krystalle. Scheidet beim Uebergiefsen mit Wasser Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — Das neutrale Eisenoxydoxalat ist in Wasser leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösung auf 100° wird das Oxyd zum Theil zu Oxydul reducirt.

— $Fe_2(C_2O_4)_3.2Fe(OH)_3 + 4H_2O$ (bei 100°). Rothbrauner pulvriger Niederschlag. Hinterlässt beim Kochen mit Wasser das gelbbraune, unlösliche Salz $Fe_2(C_2O_4)_3.18Fe(OH)_3$. — $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, SCHABUS). Löslich in 1,17 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Krystallisirt mit $4H_2O$ in hellgrünen Krystallen. Spec. Gew. = 1,7785 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 2,34 Thln.; bei 17° in 2,10 Thln.; bei 35° in 0,92 Thln.; bei 55° in 0,56 Thln.; bei 100° in 0,29 Thln. Wasser (E., V.). — $Na_3Fe(C_2O_4)_3 + 4^1/_2H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS). Löslich in 2 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Hält $5^1/_2H_2O$; spec. Gew. = 1,9731 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 3,08 Thln.; bei 17° in 1,69 Thln.; bei 50° in 1,18 Thln.; bei 100° in 0,55 Thln. Wasser (E., V.). — $K_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS; BUSSY). Spec. Gew. = 1,4418 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 21,37 Thln.; bei 17° in 14,97 Thln.; bei 50° in 2,76 Thln.; bei 100° in 0,85 Thln. Wasser (E., V.). Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $K.Fe(C_2O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Olivenbraun; krystallisirt schwer. 1 Thl. löst sich bei 21° in 1,09 Thln. (EDER, VALENTA). — $Fe_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (REECE). — $Fe_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 7H_2O$ und $+ 21H_2O$ (REECE). — $Co.C_2O_4 + 2H_2O$. Rosenrothes Pulver; fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure. Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,325 bei 19° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Metall. — $CoC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). — $Co(OH).C_2O_4 + 5NH_3 + H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 234). — $Co(OH).C_2O_4 + (NH_4)_2SO_4 + 3NH_3$ (G., G.). — $Co_2(C_2O_3)_3 + 12NH_3 + 4H_2O$ (G., G.). — $Co(NO_2)(C_2O_4) + 5NH_3$ (G., G.; BRAUN, *A.* 132, 43). — $NiC_2O_4 + 2H_2O$. Grüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure (DÖBEREINER; SCHNEIDER, *J.* 1859, 213). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,235 bei 18,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE). Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Nickel. Löst sich in concentrirtem Ammoniak; aus der blauen Lösung scheidet sich beim Stehen ein grüner Niederschlag ab: $NiC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$ (WINCKELBLECH, *A.* 13, 278). (Trennung des Kobalt vom Nickel. LAUGIER, *Berz. J.* 1, 53). — $NiC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). — $NiC_2O_4 + CoC_2O_4 + 4NH_3 + 4^1/_2H_2O$ (RAUTENBERG, *A.* 113, 360).

$Pd.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ und $+ 8H_2O$ (KANE). — $PtC_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 4H_2O$. Kupferrothe Nadeln (S., L., *A.* 105, 256). — $PtCl_2(C_2O_4) + 4NH_3$ (GROS).

$Cu.C_2O_4 + H_2O$ (bei 100°) (HAUSSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 108). Hält nur $^1/_2H_2O$ bei 100° (LÖWE, *J.* 1860, 243). — $CuC_2O_4 + NH_3$ und $CuC_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$ (VOGEL). — $CuC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ (GRAHAM, A. 29, 8). Trikline Krystalle (RAMMELSBERG). — $CuC_2O_4 + Li_2C_2O_4 + 2H_2O$ (TROOST, *J.* 1857, 141). — $CuC_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). — $CuC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). Blaue trikline Krystalle. Aus der Lösung scheiden sich später dünne, sechsseitige Prismen des Salzes mit $4H_2O$ aus (V., RAMMELSBERG). — $Ag_2C_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt heftig bei 140° (WÖHLER, *A.* 30, 4). — $Ag_2.C_2O_4 + 4NH_3$ (S., L.).

Trimethylsulfinoxalat $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 + H_2O$. Hygroskopische Tafeln (BROWN, BAIKIE, *Bl.* 31, 413).

Verhalten der Oxalsäure gegen Alkohole: CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 27, 510; 29, 486. Die Oxalsäureester werden durch Zinkalkyle oder ein Gemisch von Zink und Alkyljodür in Ester der Säuren mit O_3 übergeführt. So entsteht aus oxalsaurem Aethyl, C_2H_5J und Zn und Behandeln des Produktes mit Wasser: Diäthyloxalsäureäthylester $C(C_2H_5)_2.OH.CO_2.C_2H_5$. — Beim Behandeln der Oxalester mit wenig Ammoniak entsteht ein Oxaminsäureester, mit überschüssigem Ammoniak erhält man Oxamid. — Oxalester und Alkoholbasen S. 163. Die nichtflüchtigen Oxalester der (höheren) primären Alkohole zerfallen beim Erhitzen in Alkylen, CO_2 und Ameisenester (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 29, 489). $(C_8H_{17})_2C_2O_4 = C_8H_{16} + CO_2 + C_8H_{17}.CHO_2$.

Methylester $(CH_3)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Oxalsäure wird in kochendem Holzgeist gelöst und die Lösung dann abgekühlt (ERLENMEYER, *J.* 1874, 572). — Monokline Tafeln; Schmelzp.: 50—51°; Siedep.: 164,2° (REGNAULT); spec. Gew. = 1,1702 bei 50° (KOPP). — Beim Einleiten von Chlor wird zunächst Tetrachloroxalsäuremethylester $(CHCl_2)_2.C_2O_4$ gebildet, ein Oel, das mit Wasser sofort in HCl und Oxalsäure zerfällt (MALAGUTI, *A.* 32, 49). — Behandelt man Oxalsäuremethylester mit Chlor im Sonnenlichte, so resultirt Perchloroxalsäuremethylester $(CCl_3)_2.C_2O_4$ (CAHOURS, *A.* 64, 313). Derselbe krystallisirt in Blättchen, zerfällt beim Durchleiten durch ein auf 300 bis 400° erhitztes Rohr in CO und $COCl_2.(C_2Cl_6.C_2O_4 = CO + 3CO.Cl_2)$. Alkalien spalten in Oxalsäure, CO_2 und HCl. Mit Alkoholen erhält man Oxal- und Chlorameisensäureester $(CCl_3)_2.C_2O_4 + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2.C_2O_4 + 2C_2H_5.CClO_2 + 4HCl$.

Methyloxalsäure $(CH_3)H.C_2O_4$. *Bildung.* Das Kaliumsalz bildet sich aus Oxalsaurem Aethyl und einer Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist (SALOMON, *B.* 8, 1509). $(C_2H_5)_2C_2O_4 + KHO + CH_3OH = (CH_3)K.C_2O_4 + 2C_2H_5.OH$. — Es krystallisirt in Blättchen.

Aethylester (Oxaläther) $(C_2H_5)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* 700 g entwässerte Oxalsäure (= 1 kg krystallisirter Säure) werden mit 750—800 g absoluten Alkohols (oder Alkohol von 97—98%) destillirt, bis die Temperatur auf 110—112° gestiegen ist. Dann giefst man das Destillat zurück, destillirt und fängt das bei 185° Uebergehende (450 g Oxaläther) besonders auf. Das niedrig Siedende liefert bei der Rektifikation (150 g) Ameisensäureester, neben Alkohol, kohlensaurem und oxalsaurem Aethyl (Löwig, *J.* 1861, 598; vgl. Cahours, Demarçay, *Bl.* 27, 510). — Man löst entwässerte Oxalsäure in höchstens dem doppelten Gewicht absoluten Alkohols, sättigt mit trockner Salzsäure, fällt nach mehrstündigem Stehen mit Wasser, rektificirt den wiederholt gewaschenen und über $CaCl_2$ entwässerten Ester (Kekulé, *Lehrbuch* 2, 15). — Man erhitzt langsam in einer Retorte, im Oelbade auf 100°, ein Gemisch von 3 Thln. entwässerter (bei 100°) Oxalsäure und 2 Thln. absoluten Alkohol und leitet dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 125—130° den Dampf von 2 Thln. absoluten Alkohol auf den Boden der Retorte (Fittig, *Grundriss der org. Chemie,* 10. Aufl., S. 198). — Siedep.: 186,1° (cor.); spec. Gew. = 1,0815 bei 18,2° (Kopp). Siedep.: 184° bei 740,8 mm; spec. Gew. = 1,0793 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (Brühl, *A.* 203, 27). Wird durch heifses Wasser rasch gespalten. — Natriumamalgam erzeugt Desoxalsäureester $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$. Vermischt man den Oxaläther mit dem dreifachen Gewichte absoluten Alkohols, so erhält man mit Natriumamalgam Glykolsäure und Weinsäure (Eghis, *J.* 1871, 542; Debus, *A.* 166, 109). — Eine Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist zerlegt den Oxaläther in Weingeist und methyloxalsaures Kalium (Salomon). Mit wenig alkoholischem Aetzkali wird äthyloxalsaures Kalium gebildet. Natrium zerlegt den Ester in CO und Kohlensäureester (Ettling), neben etwas oxalsaurem und ameisensaurem Natrium und complicirten Säuren (Löwig, Weidmann). Ebenso wirkt Natriumalkoholat (Geuther, *Z.* 1868, 656), und zwar vermag 1 Mol. trocknes Natriumalkoholat bis zu 4 Mol. Oxaläther und 1 Mol. trocknes Kaliumalkoholat über 6 Mol. Oxaläther zu zerlegen (Dittmar, Cranston, *Z.* 1870, 4). — Beim Erwärmen von Oxaläther mit Cyanamid entsteht Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_6$.

Perchloroxalester $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* Chlor wird bei 100° und im Sonnenlichte durch Oxaläther geleitet (Malaguti, *A.* 37, 66; *J. pr.* 37, 430). — Vierseitige Tafeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 144°. Zerfällt beim Destilliren nach der Gleichung: $(C_2Cl_5)_2C_2O_4 = CO + CO.Cl_2 + 2CCl_3.COCl$. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in oxalsaures und trichloressigsaures Kalium ein. Letzteres zerfällt dann weiter in Chloroform, Ameisensäure, HCl und CO_2. Mit Weingeist zersetzt sich Perchloroxalester unter Erhitzung: I. $2(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 3C_2H_5.OH = 3C_2H_5Cl + HCl + 2C_2Cl_3O_2H + C_8Cl_{10}O_7$ (Chloroxäthid) u. II. $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 2C_2H_5.OH = (C_2Cl_5)H.C_2O_4 + C_2Cl_3O_2H + 2C_2H_5Cl$. Giebt man Wasser zum Gemisch, so fällt Chloroxäthid mit wenig Oxaläther nieder, während Pentachloräthyloxalsäure, Trichloressigsäure u. s. w. gelöst bleiben. — Ammoniak spaltet den Perchloroxalester in Pentachloroxamäthan (und Trichloracetamid?) $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 4NH_3 = C_2Cl_5.C_2O_3(NH_2) + C_2Cl_3O.NH_2 + 2NH_4Cl$.

$(C_2H_5)_2.C_2O_4 + SnCl_4$ (Lewy, *J. pr.* 37, 480). Nadeln. Wird durch Wasser gespalten. — $(C_2H_5)_2C_2O_4 + TiCl_4$ und $+ 2TiCl_4$ (Demarçay, *J.* 1873, 516).

Aethyloxalsäure $(C_2H_5)HC_2O_4$. *Bildung.* Oxaläther giebt mit 1 Mol. in absolutem Alkohol gelösten Aetzkalis einen Niederschlag von $K.(C_2H_5).C_2O_4$ (Mitscherlich, *P.* 33, 332). — Die freie Säure ist sehr unbeständig; sie zerfällt mit Wasser sofort in Alkohol und Oxalsäure. Vermuthlich beruht auf ihrer Bildung und Zersetzung das Auftreten von Ameisensäureester bei der Destillation von Oxalsäure mit Weingeist. $C_2H_5OH + C_2H_2O_4 = C_2H_5.H.C_2O_4 + H_2O$ und $C_2H_5.H.C_2O_4 = C_2H_5.CHO_2 + CO_2$.

$K.C_2H_5.C_2O_4$. Schuppen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Glühen in Oxaläther und Alkohol (Henry, *B.* 5, 953).

Chlorid der Aethyloxalsäure $(C_2H_5)O.C_2O_2.Cl$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $POCl_3$ (Henry, *B.* 4, 599). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 1,2160 bei 16°. Besitzt alle Eigenschaften eines Säurechlorides.

Perchloräthyloxalsäure $(C_2Cl_5)H.C_2O_4$. *Bildung.* Bei der Zersetzung von Perchloroxalester mit Weingeist. Durch Lösen von Pentachloroxamäthan in kaltem, wässrigem Ammoniak und Verdunsten im Vacuum erhält man reines perchloräthyloxalsaures Ammoniak (Malaguti, *A.* 37, 73). — Sehr zerfliefsliche Nadeln.

$NH_4.(C_2Cl_5.C_2O_4)$. Zerfliefsliche Krystalle. — Das Natriumsalz löst sich in absolutem Alkohol.

Anhydrid der Perchloräthyloxalsäure (Chloroxäthid) $C_8Cl_{10}O_7 = (C_2Cl_5.O)C_2O_2.O.C_2O_2.(C_2Cl_5O)$. *Bildung.* Aus Perchloroxalester und Weingeist (Malaguti). — Oel; spec. Gew. = 1,3485 bei 16,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kalten wässrigen Alkalien, dabei in perchloräthyloxalsaures Alkali übergehend. Bildet mit Ammoniak Chloroxäthamid.

Methyläthylester $(CH_3).(C_2H_5)C_2O_4$. *Bildung.* Bei der Destillation von $(CH_3).KSO_4$ mit $(C_2H_5)K.C_2O_4$ (CHANCEL, *J.* 1850, 469). — Siedep.: 160—170°; spec. Gew. = 1,27 bei 12°.

Normalpropylester $(C_3H_7)_2.C_2O_4$. Siedep.: 209—211°; spec. Gew. = 1,018 bei 22° (CAHOURS, *Bl.* 21, 77). — Unterwirft man ein Gemenge von Propyl- und Isopropylalkohol mit trockner Oxalsäure der Destillation, so wird fast ausschliefslich normales Propyloxalat gebildet (CAHOURS, DEMARÇAY, *B.* 9, 1610).

Isobutylester $(C_4H_9)_2.C_2O_4$. Siedep.: 224—226°; spec. Gew. = 1,002 bei 14° (CAHOURS, *Bl.* 21, 358).

Isoamylester $(C_5H_{11})_2.C_2O_4$ (BALARD, *A. ch.* [3] 12, 309). Beim Erhitzen von Oxalsäureäthylester mit (1 Mol.) Fuselöl auf 220—250° entstehen oxalsaures Isoamyl, oxalsaures Aethylisoamyl, CO, CO_2, Aether $(C_2H_5)_2O$ und Weingeist (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 130, 200). — Siedep.: 265°; spec. Gew. = 0,968 bei 11° (DELFFS, *J.* 1854, 26).

Isoamyloxalsäure $(C_5H_{11}).H.C_2O_4$ (BALARD).

$Ca(C_5H_{11}.C_2O_4)_2 + 2H_2O$. Rektanguläre Blätter, löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_{11}O_4$. Blätter, in Wasser wenig löslich.

Allylester $(C_3H_5)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* Silberoxalat wird mit trocknem Aether und Jodallyl übergossen (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 288). — Siedep.: 206—207° bei 754 mm; = 215,5° (i. D. KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387); spec. Gew. = 1,055 bei 15,5°.

Oxalsäureester der Glykole existiren nicht. Methylenjodür und Silberoxalat setzen sich um in AgJ, Trioxymethylen, CO und CO_2 (BUTLEROW, *A.* 111, 248). — Aethylenjodür und $Ag_2C_2O_4$ geben AgJ, C_2H_4 und CO_2 (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 252). — Ebenso wirken $C_2H_4.Br_2$ und $C_3H_6.Br_2$ (KARETNIKOW, *Ж.* 9, 117). $C_3H_6.Br_2 + Ag_2.C_2O_4 = 2AgBr + C_3H_6 + 2CO_2$. — Verhalten der Oxalsäure gegen mehratomige Alkohole: LORIN, *A. ch.* [4] 29, 367 und 30, 447.

Ein **Anhydrid** und **Chlorid** der Oxalsäure existiren nicht. PCl_3 und PCl_5 wirken auf krystallisirte Oxalsäure einfach wasserentziehend (HURTZIG, GEUTHER, *A.* 111, 170). $PCl_3 + C_2H_2O_4 + 2H_2O = PH_3O_3 + 3HCl + CO + CO_2$. — Chloracetyl und Kaliumoxalat setzen sich um nach der Gleichung: $K_2C_2O_4 + 2C_2H_3O.Cl = 2KCl + (C_2H_3O)_2O + CO + CO_2$ (HEINTZ, *J.* 1859, 279).

Amid der Oxalsäure (Oxamid) $C_2O_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat (DUMAS). Beim Stehen einer mit Aldehyd versetzten wässrigen Cyanlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246). Bei der Oxydation von Blutlaugensalz mit Salpetersäure (PLAYFAIR, *J.* 1849, 293). Aus Blausäure und Wasserstoffsuperoxydlösung (ATTFIELD, *A.* 128, 128). Aus Cyankalium, Braunstein und Schwefelsäure (ATTFIELD). $2CNH + H_2O + O = C_2O_2(NH_2)_2$. — Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 210° werden gröfsere (monokline, SCHABUS, *J.* 1854, 393) Krystalle erhalten (GEUTHER, *A.* 109, 72). Löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Löst sich in Ammoniak und Chlorcalciumlösung (GEUTHER) leichter als in Wasser. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise; ein anderer Theil zerfällt in Cyan und Wasser. Feste Alkalien sind in der Kälte ohne Wirkung; beim Erhitzen tritt Spaltung in NH_3 und Oxalsäure ein. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht alles Oxamid in oxaminsaures Ammoniak über (TOUSSAINT). Verhalten des Oxamids gegen Ameisensäure und Essigsäureanhydrid: SCHEITZ, MARSH, GEUTHER, *Z.* 1868, 301.

Zinkoxamid $C_2O_2.N_2H_2Zn$. *Bildung.* Eine Verbindung von Zinkoxamid mit Zinkäthyl entsteht aus Zinkäthyl und Oxamid bei 100° (FRANKLAND, *J.* 1857, 419). — $C_2O_2.N_2H_2Hg$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxamid mit HgO (DESSAIGNES, *A.* 82, 233). Unlösliches Pulver. — $4C_2O_2(NH_2)_2 + 5CuO$ (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER).

Methyloxamid $C_3H_6N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Methyloxamäthan $C_2H_5O.C_2O_2.N(CH_3)H$ und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 70). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt und sublimirt bei 227—229°.

Dimethyloxamid $C_4H_8N_2O_2 = C_2O_2.[N(CH_3)H]_2$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Aus Methyloxamäthan und Methylamin (WALLACH). — Nadeln. Schmelzp.: 209—210°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Spec. Gew. = 1,281—1,307 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611).

Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2 = \begin{matrix} C \vdots N:CH_2 \\ CCl:N(CH_3) \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Dimethyloxamid und PCl_5 entsteht salzsaures Chloroxalmethylin (WALLACH, BÖHRINGER, [illegible]). $C_2O_2.[N(CH_3)H]_2 + 2PCl_5 = C_4H_5ClN_2.HCl + 2HCl + 2POCl_3$. — *Darstellung.* [illegible] entfernt das Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vacuum bei 100°, löst den [illegible]

kaltem Wasser, übersättigt mit Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. — Flüssig. Siedep.: 204 bis 205°. In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar. Reagirt stark alkalisch.

$C_4H_5ClN_2.HCl + H_2O$. Grofse schiefwinklige Prismen, in Wasser und Alkohol ungemein löslich. — $(C_4H_5ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_5ClN_2.NHO_3 + AgNO_3$ (?). — $C_4H_5ClN_2.C_2H_2O_4$. In Alkohol nicht besonders löslich. — $C_4H_5ClN_2.CH_3J$. Nadeln.

Aethyloxamid $C_4H_8N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Aus Aethyloxamäthan und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 65). Beim Einleiten von Aethylamingas in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Oxamäthan (W.). — Gallertförmige, aus biegsamen Nadeln bestehende Masse. Schmelzp.: 202—203°. Sublimirt. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Diäthyloxamid $C_6H_{12}N_2O_2 = C_2O_2.[N(C_2H_5)H]_2$. *α*) Symmetrisches (WÜRTZ, *A.* 76, 334). — *Darstellung.* Man versetzt eine starke wässrige Aethylaminlösung, unter Abkühlung mit reinem Oxaläther (WALLACH, *A.* 184, 33). — Nadeln. Spec. Gew. = 1,1685 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611).

β) Unsymmetrisches $NH_2.C_2O_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthyloxaminsäureester und Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1861, 506). — Löslicher in Wasser als die isomere Verbindung.

Oxaläthylin $C_6H_{10}N_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Chloroxaläthylin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 511). — Stark narkotisch riechende Flüssigkeit; Siedep.: 212—213°; spec. Gew. = 0,982. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Starke Base; fällt Metalloxyde. Absorbirt energisch Brom. Wirkt auf den Organismus wie Atropin (SCHULZ, *B.* 13, 2353).

$C_6H_{10}N_2.HCl$. Zerfliefslich. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Krystalle; löslich in heifsem Wasser. — $(C_6H_{10}N_2)_2.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heifsem Wasser und leicht in Alkohol (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 515).

Verbindung mit Jodmethyl $C_6H_{10}N_2.CH_3J$. Oxaläthylin verbindet sich explosionsartig mit Jodmethyl (WALLACH, SCHULZE). — Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Natron unverändert als schwer erstarrendes Oel gefällt. — $C_6H_{10}N_2.CH_3J_3$. Dunkle, grünschillernde Nadeln.

Chloroxaläthylin $C_6H_9ClN_2 = \begin{matrix} CN:C_2H_4 \\ CCl:N.C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus Diäthyloxamid und PCl_5 (WALLACH); hierbei entsteht zunächst das Chlorid $\begin{matrix} CCl_2.NH.C_2H_5 \\ CCl_2.NH.C_2H_5 \end{matrix}$, das aber schon bei schwachem Erwärmen in HCl und salzsaures Chloroxaläthylin zerfällt (WALLACH; PIRATH, *B.* 12, 1064). — Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 1,1420 bei 15°. Riecht narkotisch. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn. — Beim Glühen des Chlorzinkdoppelsalzes mit Kalk entsteht Pyrrol(?) (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 515).

$C_6H_9ClN_2.HCl + H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz destillirt unzersetzt. — $(C_6H_9ClN_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Ungemein löslich (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 515). — $C_6H_9ClN_2 + HgCl_2$. — $C_6H_9ClN_2 + 4HgCl_2$. — $(C_6H_9ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_9ClN_2.HJ + H_2O$. Grofse Prismen (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 512). — $(C_6H_9ClN_2)_2 + AgNO_3$. Nadeln. — Saures Oxalat $C_6H_9ClN_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_6H_9ClN_2.CH_3J$. Nadeln. Wird von Aetzkali erst bei anhaltendem Kochen angegriffen, wobei Aethylamin entweicht. Mit Silberoxyd entsteht eine starke Base. — $C_6H_9ClN_2.C_2H_5Br$. — $C_6H_9ClN_2.C_2H_5Br.Br_2$. — $C_6H_9ClN_2.C_2H_5J$.

Isochloroxaläthylin (?). Bei der Destillation von Chloroxaläthylin über festem Aetzkali entsteht eine kleine Menge einer höher siedenden Base, die in Ligroïn ganz unlöslich ist. Wie es scheint, geht sie durch Behandeln mit Säuren wieder in gewöhnliches Chloroxaläthylin über (WALLACH, STRICKER).

Chlorbromoxaläthylin $C_6H_8ClBrN_2$ (WALLACH, OPPENHEIM, *B.* 10, 1193). *Bildung.* Giebt man Brom zu einer Lösung von Chloroxaläthylin in Chloroform, so krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten zunächst feine, rothe Nadeln $C_6H_8ClBrN_2.HBr.Br_2$ (Schmelzp.: 112—113,5°). Aus der Mutterlauge erhält man grofse, hochrothe, monosymmetrische Krystalle $C_6H_8ClBrN_2.Br_2$ (Schmelzp.: 132—133°). Beide Arten von Krystallen sind unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$. Beim Kochen mit Wasser entweicht aus beiden Brom, und auf Zusatz von Kali erhält man das freie Chlorbromoxaläthylin, $C_6H_8ClBrN_2$, als ein im Exsiccator allmählich erstarrendes Oel. Es löst sich sehr wenig in Wasser. Wird von Kali schwer angegriffen. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

$(C_6H_8ClBrN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_6H_8ClBrN_2 + AgNO_3$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (charakteristisch).

Dioxaläthylin $C_{12}H_{18}N_4$. *Bildung.* Man lässt Natrium bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Lösung von Chloroxaläthylin in Ligroïn einwirken (WALLACH, OPPENHEIM). $2C_6H_9ClN_2 + 2Na = C_{12}H_{18}N_4 + 2NaCl$. — Oel; siedet über 300°. — $C_{12}H_{18}N_4.2HCl + PtCl_4$. Amorpher, sehr schwer löslicher Niederschlag.

Bromoxaläthylin. Aus Diäthyloxamid und PBr_5 entstehen Krystalle $C_2Br_4(N.C_2H_5H)_2$ (?), welche mit Ammoniak wieder Diäthyloxamid erzeugen. Beim Erhitzen verlieren sie HBr, und man erhält das feste, schwer destillirbare Bromoxaläthylin $C_6H_9BrN_2$ (WALLACH, *B.* 9, 1213).

Methyläthyloxamid $C_5H_{10}N_2O_2 = N(CH_3.H)C_2O_2N(C_2H_5.H)$. *Bildung.* Aus Methyloxamäthan und Aethylamin oder aus Aethyloxamäthan und Methylamin (WALLACH, *A.* 184, 67 und 70). — Schmelzp.: 155—157°. Sublimirt leicht. In heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Chloroxalmethyläthylin $C_5H_7ClN_2$. *Bildung.* Aus Methyläthyloxamid und PCl_5 (WALLACH). — Siedep.: 212—213°.

$C_5H_7ClN_2.HCl$. Krystallisirt, wasserhaltig, in Prismen. — $(C_5H_7ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_5H_7ClN_2 + AgNO_3$. — $C_5H_7ClN_2.CH_3J$.

Dipropyloxamid $C_8H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 162° (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 516).

Chloroxalpropylin $C_8H_{13}ClN_2$. Siedep.: 235°. Riecht stark narkotisch. In Wasser schwer löslich (WALLACH, SCHULZE).

$(C_8H_{13}ClN_2.HCl)_2PtCl_4$. Derbe gelbe Krystalle.

Diisoamyloxamid $C_{12}H_{24}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_5H_{11})_2$. Schmelzp.: 128—129° (WALLACH, SCHULZE).

Chloroxalamylin $C_{12}H_{21}ClN_2$. Flüssig. Siedep.: 265—270°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser (WALLACH, SCHULZE).

Diallyloxamid $C_8H_{12}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_5)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 154°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274°. Löslich in heifsem Wasser (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 513).

Tetrabromid $C_2O_2.(NH.C_3H_5Br_2)_2$. Unlöslich in Chloroform und den meisten Lösungsmitteln. Lässt sich aus heifsem Eisessig umkrystallisiren. Zersetzt sich oberhalb 220° ohne zu schmelzen.

Chloroxalallylin $C_8H_9ClN_2$ (WALLACH, STRICKER).

Oxalyldimethylhydrazin $C_6H_{14}N_4O = C_2O_2[NH.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172). — Blättchen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxalyldiäthylhydrazin $C_2O_2.(C_2H_5.N_2H_2)_2$. (S. 173.)

Oxalyldiäthylnitrosohydrazin $C_2O_2.(C_2H_5.N_2H.NO)_2$. (S. 173.)

Aethylenoxamid $C_2O_2.N_2H_2(C_2H_4)$ scheidet sich aus beim Mischen von concentrirtem alkoholischem Aethylendiamin mit Oxaläther (HOFMANN, *B.* 5, 247). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hält Aethylenoxaminsäureäthylester $N_2.C_2H_4.H_2(C_2O_2.OC_2H_5)_2$. Ersteres ist amorph, in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. — Der Aminsäureester krystallisirt in Schuppen und löst sich in Alkohol und Wasser.

Aethylidendioxamid $C_6H_{10}N_4O_4 = (C_2O_2.N_2H_3)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in rohen Aldehyd (BERTHELOT, PÉAN, *A.* 128, 338). $4CN + C_2H_4O + 3H_2O = C_6H_{10}N_4O_4$. — Pulvriger Niederschlag (vergl. SCHIFF, *A.* 151, 211).

Oxaminsäure $NH_2.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem Ammoniumoxalat (BALARD, *A.* 42, 196). Beim Kochen von Oxamid mit Ammoniak bildet sich oxaminsaures Ammoniak (TOUSSAINT, A. 120, 237). Dasselbe Salz erhält man beim Einleiten von überschüssigem Ammoniakgas in eine kalte alkoholische Lösung von Oxaläther (COPPET, *A.* 137, 105). — Oxaminsäure entsteht, neben CO_2 und Oxalsäure, bei der Oxydation von Glycin mit $KMnO_4$ (ENGEL, *J.* 1874, 847). — *Darstellung.* Man kocht Oxamid mit überschüssigem Ammoniak, bis beim Erkalten kein Oxamid mehr ausfällt, sondern Drusen des Ammoniaksalzes auftreten. Dann wird die gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes eingedampft, mit conc. HCl übersättigt und nach 12stündigem Stehen in der Kälte die freie Oxaminsäure abfiltrirt (TOUSSAINT). — Krystallpulver, löslich in 71 Thln. Wasser bei 14°; in 58 Thln. bei 17—18°. Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 173° unter Zersetzung. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch in saures Ammoniumoxalat.

Salze: ENGSTRÖM, *J.* 1856, 453; BACALOGLIO, *J.* 1860, 244. — $NH_4.C_2H_2NO_3$. Monokline Krystalle (SENARMONT, *J.* 1857, 296). In kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich (COPPET). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in Körnern (E.). — Na.$C_2H_2NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (E.). — $K.C_2H_2NO_3 + H_2O$ (E.). — $Mg.(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$. Löslich in 54,7 Thln. Wasser von 14° und in 4,98 Thln. siedenden Wassers (E.). — $Ca(C_2H_2NO_3)_2 + 4H_2O$. Löst sich (wasserfrei) in 638 Thln. Wasser von 13° und in 24,6 Thln. siedenden Wassers (E.). — $Ba(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$. Löslich (wasserfrei) in 537 Thln. Wasser von 13° und in 25,6 Thln. bei 100°. — $Pb(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Pb(OH)(C_2H_2NO_3)$. Unlöslicher Niederschlag (BCL.). — $Fe(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Ni(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Cu(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Ag.C_2H_2NO_3$. Nadeln (BALARD).

Methylester (Oxamethylan) $C_3H_5NO_3 = CH_3.C_2H_2NO_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes oxalsaures Methyl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 46). — Würfel.

Aethylester (Oxamäthan) $C_4H_7NO_3 = C_2H_5.C_2H_2NO_3$. *Bildung.* Aus Oxaläther und NH_3-Gas (DUMAS, BOULLAY). Aus oxalsaurem Methyl und alkoholischem NH_3 (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 12, 434). — *Darstellung.* Eine Lösung von (1 Mol.) Oxaläther in 2—3 Vol. Alkohol wird bei 0° mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks ganz allmählich versetzt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193). — Rhombische Blättchen. Schmilzt bei 114—115° (WALLACH). Giebt beim Erhitzen mit P_2O_5 (oder PCl_5) Cyanameisensäureester $CN.CO_2.C_2H_5$.

Oxamäthanchlorid (Dichlorglycinester) $C_4H_7Cl_2NO_2 = NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus gleichen Molekülen Oxamäthan und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 8). Durch Versetzen mit 2 Vol. Ligroïn wird das gebildete $POCl_3$ aufgelöst. — Sehr unbeständige Krystalle, die fortwährend HCl verlieren und in $NH:CCl.CO_2.C_2H_5$ übergehen. Mit Wasser zerfallen sie heftig in HCl und Oxamäthan. Beim Erhitzen tritt Spaltung in HCl und Cyanameisensäureester ein. — Alkohole (und Phenole) erzeugen Oxaminsäureester der angewandten Alkohole. $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + C_4H_9.OH = HCl + NH:CCl.CO_2.C_2H_5 + C_4H_9(OH) = NH:C(OC_4H_9).CO_2.C_2H_5 + 2HCl = C_2H_5Cl + HCl + NH:C(OC_4H_9).CO_2H$ ($= NH_2.CO_2.C_4H_9$) (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 506). — Bleibt das zum Entfernen des $POCl_3$ benutzte Ligroïn von der Darstellung des Dichlorglycinäthers an der Luft stehen, so krystallisiren dicke Prismen von $\begin{matrix} CCl_2.NH.POCl_2 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix}$ (WALLACH). Dieselben schmelzen bei 128—130°, lösen sich leicht in Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn, sehr leicht in NH_3 und Alkalien. Die Lösung in Wasser oder Ammoniak giebt nicht sofort Phosphorsäure-Reaktion. Die Krystalle können unzersetzt aus Chloroform umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen zerfallen sie in HCl, $POCl_3$ und Cyanameisensäureester.

Oxaminsäureperchloräthylester (Chloroxaminäthan) $C_4H_2Cl_5NO_3 = C_2Cl_5.C_2H_2NO_3$. *Bildung.* Trockner Perchloroxalsäureester wird mit Ammoniakgas gesättigt und das Produkt mit Aether ausgezogen (MALAGUTI, *A.* 37, 69; 56, 284). — Nadeln oder rhombische Blätter. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. Löst sich in einigen Tagen völlig in Ammoniak zu perchloräthyloxalsaurem Ammoniak $(C_2Cl_5)NH_4.C_2O_4$.

Propylester $C_5H_9NO_3 = C_3H_7.C_2H_2NO_3$ (CAHOURS, *Bl.* 21, 77).

Isobutylester $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_9.C_2H_2NO_3$ (CAHOURS, *Bl.* 21, 358). Schmelzp.: 89 bis 90° (WALLACH, LIEBMANN, 13, 507).

Isoamylester $C_7H_{13}NO_3 = C_5H_{11}.C_2H_2NO_3$ (BALARD, *A.* 52, 314). Schmelzp.: 92 bis 93° (WALLACH, LIEBMANN).

Allylester $C_5H_7NO_3 = C_3H_5.C_2H_2NO_3$ (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 295).

Methyloxaminsäure $C_3H_5NO_3 = NH(CH_3).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). — *Darstellung.* Man zerlegt den Methyloxaminsäureäthylester durch Kochen mit Kalkmilch (WALLACH, *A.* 184, 67). — Schmelzp.: 140°. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $Ca(C_3H_4NO_3)_2$. Krystallisirt aus heißen Lösungen wasserfrei in Nadeln, aus kalten Lösungen erhält man Tafeln oder Prismen mit $3H_2O$.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4NO_3$. *Darstellung.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) alkoholischem Methylamin (WALLACH). — Flüssig; Siedep.: 242—243°. Mit Wasser und Alkohol mischbar.

Dimethyloxaminsäureäthylester $C_6H_{11}NO_3 = N(CH_3)_2.C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Dimethylamin (HOFMANN, *J.* 1862, 329). — Siedep.: 240—250°.

Aethyloxaminsäure $C_4H_7NO_3 = NH(C_2H_5).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Aethylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). — Aus Oxaläther und Aethylamin (HEINTZ, *A.* 127, 43). — *Darstellung.* Man zerlegt den Aethyloxaminsäureäthylester durch Schütteln mit Kalkmilch, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus (WALLACH *A.* 184, 58). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt mit conc. Kali schon in der Kälte Aethylamin. Wird durch Kochen mit NH_3 nicht zersetzt (H.) — $Ca(C_4H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 3,17 Thle. des krystallisirten Salzes. Fast unlöslich in siedendem Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_3)_2 + H_2O$. —

Aethylester (Aethyloxamäthan) $C_6H_{11}NO_3 = C_2H_5.C_4H_6NO_3$. *Darstellung.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) conc. alkoholischem Aethylamin (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 244—246°. Mit Wasser, Alkohol u. s. w. mischbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser schnell in Alkohol und Aethyloxaminsäure.

Aethyloxamäthanchlorid $C_2H_5O.CO.CCl_2.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Man gießt Aethyloxamäthan zu unter Ligroin befindlichem PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 76). — Nadeln oder große Prismen. Schmilzt etwas über 50°; beim Erhitzen auf 100—105° entweichen C_2H_5Cl und CO_2. Mit Wasser regenerirt das Chlorid Aethyloxamäthan; mit NH_3 erhält man Aethyloxamid.

Diäthyloxaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = N(C_2H_5)_2.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Diäthylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 495; HEINTZ, *A.* 127, 52). — Schiefe rhombische Säulen. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt etwas über 80°.

$Ca(C_6H_{10}NO_3)_2 + 2H_2O$. Warzige Drusen leichter löslich in Wasser als das Ca-Salz der Aethyloxaminsäure. Löst sich in kochendem Alkohol (HEINTZ).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{10}NO_3$. Siedep.: 260° (HOFMANN); 250—254° (HOFMANN, *B.* 3, 779).

Acetyloxaminsäure $C_4H_4NO_4 = NH(C_2H_3O).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Aethyloxalsäurechlorid und Acetamid (OSSIKOVSKY, BARBAGLIA, *B.* 5, 667); aus Oxamäthan und Chloracetyl bei 120—130° (KRETZSCHMAR, SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 299). — Nadeln. Schmelzp.: 54° Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Zerfällt mit alkoholischem Kali in Weingeist, Oxalsäure, Essigsäure und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

Oxaloxaminsäure-Aethylester $C_8H_{11}NO_6 = NH(C_2O_2.OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$ mit Oxamäthan im Rohr, auf 130° (SALOMON *J. pr.* [2] 9, 295). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt mit alkoholischem Ammoniak sofort Oxamid; alkoholisches Kali erzeugt sofort äthyloxalsaures Kalium.

Oxalohydroxamsäure $C_2H_4N_2O_4 = C_2O_2.(NH[OH])_2$. *Bildung.* Das Hydroxylaminsalz $NH_3O.C_2H_4N_2O_4$ entsteht beim Aufkochen einer alkoholischen Hydroxylaminlösung mit (etwas über 3 Mol.) Oxaläther (H. LOSSEN, *A.* 150, 314). — Die freie Säure, aus dem Hydroxylaminsalz mit HCl abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Prismen. Verpufft bei 105°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Heiße Salzsäure spaltet in Oxalsäure und Hydroxylamin. — Zweibasische Säure, doch liefern die Alkalien nur einbasische Salze. Die Salze sind schwer- oder unlöslich in Wasser und explodiren heftig bei 130—180°.

$NH_3O.C_2H_4N_2O_4$. Blättchen. — $Na.C_2H_3N_2O_4$. — $K.C_2H_3N_2O_4$. — $Ca.C_2H_2N_2O_4$. Krystallpulver. — $Ba.C_2H_2N_2O_4 + Ba(C_2H_3N_2O_4)_2$. — $Zn.C_2H_2N_2O_4$. — $Ag_2.C_2H_2N_2O_4$.

Eine isomere Oxalohydroxamsäure, die löslicher ist, scheint bei Anwendung von mehr Oxaläther zu entstehen (LOSSEN).

Oximidoäthylester $C_6H_{12}N_2O_2 = NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$. *Bildung.* Die salzsaure Verbindung des Esters schlägt sich nieder (gemengt mit Salmiak und Oxamid) beim Einleiten von Cyan in mit Salzsäure nicht völlig gesättigten absoluten Alkohol. $2CN + 2C_2H_6O + 2HCl = C_6H_{12}N_2O_2.2HCl$. Der Niederschlag wird abfiltrirt, durch Aether die Oximidätherverbindung ausgezogen und die ätherische Lösung mit festem Kali geschüttelt (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). — Lange dicke Prismen. Schmelzp.: [illegible] Siedep.: 170°.

Oxalsäurenitril = **Cyan** (s. d.).

Derivate der Thioxalsäure. Thioxamid (Sulfoxamid) [illegible] CS.NH_2. *Bildung.* Aus Thioxaminsäureäthylester und alkoholischem [illegible] (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 137). — Kleine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). [illegible] in Wasser, leicht in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird [illegible] schon in Kälte zersetzt.

Methylthioxamid $C_3H_6N_2SO = NH(CH_3).CO.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Thioxaminsäureester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE). — Gelbe Prismen.

Aethylthioxamid $C_4H_8N_2SO = NH(C_2H_5).CO.CS.NH_2$. — Kleine gelbe Nadeln (W.

Thiodiäthyloxamid $C_6H_{12}N_2S_2 = \begin{matrix}CS.NH(C_2H_5)\\ CS.NH(C_2H_5)\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorids $\begin{matrix}CCl_2.NH.C_2H_5\\ CCl_2.NH.C_2H_5\end{matrix}$ (aus Diäthyloxamid und PCl_5 S. 476) (WALLACH, PIRATH, *B.* 12, 1064). — Große dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°.

Thioxaminsäure (Sulfoxaminsäure). $C_2H_3NSO_2 = NH_2.CS.CO_2H$. *Bildung.* Trockner H_2S wird in Cyanameisensäureester geleitet, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzt und wieder mit H_2S gesättigt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Thioxaminsäureester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). $CN.CO_2C_2H_5 + H_2S = CSNH_2.CO_2.C_2H_5$. Aus dem Ester lässt sich durch conc. Kali das Kaliumsalz darstellen. Die freie Thioxaminsäure ist aber nicht existenzfähig: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Säure wird sofort Schwefel gefällt.

$K.C_2H_2NSO_2$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich beim Verdunsten. Unlöslich in absolutem Alkohol. — Die übrigen Salze sind meist unlösliche Niederschläge.

Methylester $CH_3.C_2H_2NSO_2$. Hellgelbe Nadeln. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 86° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 200).

Aethylester $C_2H_5.C_2H_2NSO_2$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Bleioxydhydrat in H_2S und Cyanameisensäure-Ester. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird Schwefel abgeschieden. — Beim Behandeln einer ätherischen Lösung mit Jodmethyl entsteht eine krystallinische Substanz $C_4H_7NSO_2.CH_3J$ (?). — Chlorameisensäureester erzeugt bei 100° Oxamäthan. $CS.NH_2.CO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = NH_2CO.CO_2C_2H_5 + C_2H_5Cl + CSO$ (?). — Alkoholisches Ammoniak (oder Alkoholbasen) spaltet in Weingeist und Thioxamid (resp. subtituirte Thioxamide). Beim Zusammenreiben mit conc. Kalilauge geht thioxaminsaures Kalium in Lösung.

Isobutylester $C_4H_9.C_2H_2NSO_2$. Lange, citronengelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 58° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201).

Die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff können als Ammoniakderivate der geschwefelten Oxalsäure betrachtet werden. 1 Mol. Cyan verbindet sich direkt mit 1 Mol. (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] 95, 136) und mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *Pogg.* 3, 177).

Flaveanwasserstoff $(C_2N)_2.H_2S = CN.CS.NH_2$. *Darstellung.* Man leitet Schwefelwasserstoffgas und überschüssiges Cyangas in einen Kolben, dessen Wände mit Wasser benetzt sind. Die gebildeten Krystalle werden durch Aether ausgezogen.

Gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aether. Sehr unbeständig. — Zerfällt mit verdünntem Kali in Oxalsäure, NH_3 und H_2S, mit concentrirtem in K_2S,KCN und KCNS. Giebt mit Silberlösung sofort Ag_2S und Cyan (VÖLCKEL, *A.* 38, 319). Die entsprechende Sauerstoffverbindung $CN.CO.NH_2$ ist das Cyanameisensäureamid (S. 282).

Rubeanwasserstoff $(CN)_2.2H_2S = NH_2.CS.CS.NH_2$ (Dithioxamid). *Darstellung.* Man leitet gleichzeitig Cyangas und überschüssigen Schwefelwasserstoff in Alkohol. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt.

Kleine gelbrothe, glänzende Krystalle. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in verd. Kalilauge. Verhält sich gegen Bleilauge und Silberlösung wie Flaveanwasserstoff. Verdünnte kochende Salzsäure spaltet in Oxalsäure, NH_3 und H_2S.

Natriumsalz: WALLACH, *B.* 13, 528. — $Pb.(C_2S_2N_2H_2)$. Pomeranzengelber Niederschlag. Scheidet mit kochendem Wasser PbS ab. Kalilauge zerlegt sofort in PbS, KCNS und KCN.

Aldehyde der Oxalsäure. 1. **Glyoxal** $C_2H_2O_2 = CHO.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A.* 102, 20), Glykol (?) (DEBUS, *A.* 110, 323) und von rohem Aldehyd (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 249) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* In einem Cylinder von $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis auf den Boden reicht, schichtenweise 160 ccm käuflicher (50proc.) Aldehyd, 20 ccm Wasser und 64 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), der man vorher 2—5 ccm rauchende Salpetersäure zugemischt hat, eingegossen. Nach 5—8 Tagen dampft man die (homogen gewordene, farblose) Lösung auf dem Wasserbade ein und fällt mit conc. Natriumdisulfitlösung (LIUBAWIN, *B.* 10, 1366).

Das freie Glyoxal wird durch Zerlegen seiner Baryumdisulfitverbindung mit Schwefelsäure erhalten. Es ist amorph zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glyoxylsäure, von concentrirter zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht mit Alkalien, schon in der Kälte, in Glykolsäure über. $C_2H_2O_2 + H_2O = C_2H_4O_3$. Verbindet sich direkt mit Ammoniak und Disulfiten. — Glyoxal polymerisirt sich leicht: beim Erhitzen mit Benzoësäure auf 150° oder mit Wasser auf 140—160°. Mit Cyankaliumlösung, in der Kälte, entstehen kohlige, unlösliche Körper. PCl_5 erzeugt einen farblosen, amorphen Körper, der sich in Weingeist, aber nicht in Wasser löst (L.). —

$2)NH_4).HSO_3 + C_2H_2O_2$. — $2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol. Beim Behandeln mit Soda tritt totale Zerlegung ein (DEBUS). — $Ba(HSO_3)_2 + C_2H_2O_2 + 2^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Man mischt conc. Lösungen des Natriumdisulfitsalzes mit $BaCl_2$ und lässt stehen. — Krystallkrusten, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, dabei aber zum Theil sich zersetzend in $BaSO_3$, SO_2 und Glyoxal.

Reaktion auf Glyoxal. Eine sehr verdünnte Glyoxallösung färbt sich beim Erwärmen mit Cyankalium dunkelroth und scheidet, beim Stehen, einen schwarzen pulvrigen Niederschlag aus, wobei die Lösung braun wird. Ueberschüssige Säuren verhindern die Reaktion (LIUBAWIN).

Hexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{14}O_{13} = 6C_2H_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Glyoxal in Eisessig (SCHIFF, *A.* 172, 1). — Pulver, unlöslich in Wasser und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in der Kälte. Wenig löslich in kochendem Alkohol. Geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Glykolsäure über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Acetylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_{13}$, ein amorpher, unlöslicher Körper, der beim Kochen mit Alkalien Essigsäure abspaltet. — Hexaglyoxalhydrat und Chlorbenzoyl liefern Benzoylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{13}(C_7H_5O)O_{13}$ ebenfalls amorph und unlöslich.

Glyoxalacetal $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dichloracetal und Natriumalkoholat (PINNER, *B.* 5, 151). — Siedep. gegen 180°. In Wasser unlöslich. Wird durch starke Säuren völlig zerstört.

Ammoniakderivate des Glyoxals. Syrupdickes Glyoxal (das eingedampfte Rohprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd) verbindet sich lebhaft mit conc. Ammoniak. Man kühlt ab und fügt NH_3 hinzu, bis die Masse danach riecht. Hierbei scheidet sich Glykosin $C_6H_6N_4 (= 3C_2H_2O_2 + 4NH_3 - 6H_2O)$ ab, das man abfiltrirt. Das Filtrat hält Ammoniak, Glykolsäure und Ameisensäure. Man kocht, zur Vertreibung des Ammoniaks, mit Kalkmilch, filtrirt, dampft zum dicken Syrup ein und fällt mit Alkohol. Das alkoholische Filtrat wird erst im Wasserbade, dann über freiem Feuer destillirt. Das über 250° Siedende ist Glyoxalin $C_3H_4N_2$. ($2C_2H_2O_2 + 2NH_3 = C_3H_4N_2 + 2H_2O + CH_2O_2$ [Ameisensäure]) (DEBUS, *A.* 107, 199; LIUBAWIN, *Ж.* 7, 254; WYSS, *B.* 9, 1543; 10, 1365).

Glykosin $C_6H_6N_4$. Dasselbe fällt (s. o.) braungelb aus. Man löst es in HCl, entfärbt mit Thierkohle und fällt mit NH_3 (DEBUS). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Sublimirt, ohne zu schmelzen, in Nadeln. Löst sich leicht in Säuren und auch in kochender Natronlauge.

Das salzsaure Salz bildet grosse Krystalle. — $C_6H_6N_4.2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. — $C_6H_6N_4 + AgNO_3$ (WYSS).

Glyoxalin $C_3H_4N_2 = N\langle\begin{matrix}CH \\ CH.CH:NH\end{matrix}$ (WYSS). Dicke Prismen. [illegible] Siedep.: 255°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. [illegible] Ist im reinen Zustande nicht zerfliefslich. Dampfdichte = 2,35 [illegible] Chromsäure nicht angegriffen. Chamäleonlösung erzeugt Ameisensäure [illegible] Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Wasserstoffadditionen (mit [illegible]) gelingen nicht. Beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit [illegible] ein säureartiger Nitrosokörper.

Salzsaures und schwefelsaures Glyoxalin sind zerfliefslich. — [illegible] Orangerothe Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser, [illegible] $C_2H_2O_4$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° [illegible] löst bedeutend mehr. — $C_3H_3AgN_2$. Weifser, amorpher [illegible] Giebt beim Behandeln mit Alkyljodüren nur wenig [illegible] eine amorphe, unlösliche, weiche Masse.

Tribromglyoxalin $C_3HBr_3N_2$. *Bildung.* [illegible] lösung (WYSS, *B.* 10, 1370). — Nadeln, in kalte[illegible]

heifsem. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$,CS_2. Schmilzt bei 214° unter Bräunung. Verhält sich wie eine Säure; löst sich in Alkalien und giebt mit Lösungen der Schwermetalle unlösliche Niederschläge. — $C_3AgBr_3N_2$. — Sehr beständig.

Methyltribromglyoxalin $C_3(CH_3)Br_3N_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Tribromglyoxalins und Jodmethyl (WYSS). — Perlmutterglänzende Prismen. Schmelzp.: 88—89°. In Wasser und Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Beim Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht Methylglyoxalin $C_3H_3(CH_3)N_2$ ein stark alkalisch reagirendes Oel. — $(C_3H_3(CH_3)N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — In gleicher Weise wird Aethyltribromglyoxalin $C_3(C_2H_5)Br_3N_2$ dargestellt. Es bildet rhombische Tafeln, die bei 61° schmelzen. Durch Reduktion gewinnt man daraus flüssiges Aethylglyoxalin $C_3(C_2H_5)H_3N_2$. — $(C_3(C_2H_5)H_3N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Beim Kochen von Glyoxalin mit Bromäthyl entsteht ein Syrup $C_3H_3(C_2H_5)N_2.C_2H_5Br$, aus dem durch Silberoxyd stark alkalisch reagirende, zerfliefsliche Krystalle erhalten werden. — $(C_3H_3(C_2H_5)N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — In gleicher Weise bildet sich beim Kochen von Glyoxalin mit Chlorbenzyl das Salz $C_3H_3(C_7H_7)N_2.C_7H_7.Cl$. (siehe Benzylamin).

2. **Glyoxylsäure** $C_2H_2O_3 = CHO.CO.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A* 100, 1), Glykol (DEBUS, *A.* 110, 316) oder Glycerin (HEINTZ, *A.* 152, 325) mit Salpetersäure. Beim Erhitzen von Dichloressigsäureäthylester mit Wasser auf 120°. (FISCHER, GEUTHER, *J.* 1864, 316); beim Kochen von dibromessigsaurem Silber mit Wasser (DEBUS, *Z.* 1866, 188, PERKIN und DUPPA, *A.* 112, 24 und *Z.* 1868, 424). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Dibromessigsäure mit 10 Thln. Wasser 24 Stunden lang auf 135—140°. (GRIMAUX, *Bl.* 26, 483). — Darstellung aus Alkohol: BÖTTINGER, *A.* 198, 206.

Zäher Syrup; krystallisirt, bei längerem Stehen über Schwefelsäure, in schiefen rhombischen Prismen von der Formel $C_2H_4O_4$. (PERKIN, *B.* 8, 188). In Wasser sehr leicht löslich. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Behandeln mit Zink, in wässriger Lösung, in Glykolsäure über. — Verhält sich wie eine Säure und ein Aldehyd zugleich: das Calciumsalz reducirt, bei Siedehitze, Silberlösung unter Spiegelbildung. Es verbindet sich direkt mit NH_3,H_2S und Disulfiten. Beim Behandeln mit PBr_5 giebt es Dibromessigsäure-Bromid. (PERKIN, DUPPA). — Reaktion. Die wässrige Lösung des Calciumsalzes giebt mit überschüssigem Kalkwasser einen Niederschlag von basischem Salz $Ca_3(C_4H_5O_8)_2$. Derselbe zerfällt beim Kochen mit Wasser in Glykolsäure und Oxalsäure (DEBUS) $Ca_3(C_4H_5O_8)_2 = Ca(C_2H_3O_3)_2 + 2CaC_2O_4 + 2H_2O$. Dieselbe Zerlegung tritt ein beim Kochen von Glyoxylsäure mit Kali (BÖTTINGER, *B.* 13, 1932) oder beim Stehen von Glyoxylsäure mit Blausäure und conc. Salzsäure, in der Kälte (BÖTTINGER, *A.* 198, 209). Wird eine Lösung von Calciumglyoxylat mit Anilinoxalat gefällt, so erhält man, nach dem Abfiltriren von CaC_2O_4, eine farblose Flüssigkeit, die beim Kochen oder mehrstündigem Stehen, einen hellorangegelben Niederschlag absetzt. (PERKIN, DUPPA).

Salze: DEBUS, A. 110, 324. — $NH_4.C_2HO_3$. — Krystallkrusten, leicht löslich in Wasser (DEBUS; PERKIN, *B.* 8, 188). — $Ca(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$. Prismen, löslich in 177 Thln. Wasser bei 8°; in 139,6 Thln. bei 18° (PERKIN, DUPPA, *Z.* 1866, 188). — $Ca_3(C_4H_5O_8)_2$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 208); — $3Ca(C_2HO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Wird durch Fällen von glyoxylsaurem Ammoniak mit Calciumacetat und NH_3 erhalten. Durch Versetzen einer Lösung von Calciumglyoxylat mit NH_3 bei 50—60° wird dasselbe Salz, wasserfrei, erhalten. — $Ba(C_2HO_3)_2 + 4H_2O$. — $Zn.C_2H_2O_4 + H_2O$ sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_2H_2O_4 = Pb(OH).C_2HO_3$. *Bildung.* Durch Fällen des Calciumsalzes mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser; — $PbC_2H_2O_4 + Pb(C_2HO_3)_2 + NH_3$ (?). — $Cu.C_2H_2O_4 + H_2O$ (FISCHER, GEUTHER). — $Ag.C_2HO_3 + H_2O$ — $Ag.C_2HO_3.NH_3$ (?). —

$Na.C_2HO_3 + NaHSO_3$. *Bildung.* Aus conc. $NaHSO_3$-Lösung und syrupdicker Glyoxylsäure. — Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_2HO_3)_2 + Ca(HSO_3)_2 + 5H_2O$ (DEBUS, *A.* 126, 130). — Glyoxylsaures und glykolsaures Calcium $2Ca(C_2HO_3)_2 + Ca(C_2H_3O_3)_2 + 6H_2O$ (DEBUS, *A.* 100, 9). — Glyoxylsaures und milchsaures Calcium. $Ca(C_2HO_3)_2 + Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ löslich in 185,5 Thln. Wasser bei 18,5° (DEBUS, *A.* 126, 133).

Thioglyoxylsäure $C_4H_4O_5S$. *Bildung.* Eine conc. Lösung von Calciumglyoxylat wird mit H_2S gesättigt und nach einigem Stehen mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag ist $Ca.C_4H_2O_5S + 3H_2O$. Er ist amorph, in Wasser reichlich löslich und zersetzt sich beim Kochen damit. (DEBUS). — H_2S in Glyoxylsäure geleitet, scheidet nach längerem Stehen, den Körper $C_4H_4O_5S$ in Nadeln aus. Derselbe schmilzt bei 78—82° und löst sich äufserst leicht in kaltem Wasser. — Leitet man H_2S, bei Gegenwart von Silberoxyd, in Glyoxylsäure, so scheidet sich beim Verdampfen der, mit Wasser erschöpften und vom Schwefelsilber filtrirten, Flüssigkeit ein gelbes Oel ab, das allmählich harzig erstarrt. Der in NH_3 unlösliche Theil dieses Harzes entspricht der Formel $(C_2H_3S_2O)_x$(?); er ist unlös-

lich in CS_2, Aether, Benzol. In dem wässrigen Filtrat vom gelben Oel befinden sich hauptsächlich Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ und daneben Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$. (Böttinger, *A.* 198, 211).

Anhydrid der Glyoxylsäure (oder Polyglyoxylsäure?) $C_2H_2O_3$ (?) *Bildung.* Beim Erhitzen von bromglykolsaurem Silber mit Aether im zugeschmolzenen Rohr oder von bromglykolsaurem Natrium auf 120—130° (Perkin, Duppa). $C_2H_2BrAgO_3 = C_2H_2O_3 + AgBr$. — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser, dabei in Glyoxylsäure übergehend. Ebenso beim Uebergiefsen mit Ammoniak.

Diäthylglyoxylsäure $C_6H_{12}O_4 = CH(OC_2H_5)_2CO_2H$. *Bildung.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat entsteht bei 100—120° diäthylglyoxylsaures Natrium, indem zunächst Dichloressigsäureäthylester $CHCl_2.CO_2C_2H_5$ gebildet wird, welcher durch überschüssiges Natriumalkoholat in Diäthylglyoxylat übergeht (Geuther, Fischer, *J.* 1864, 316). Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit absol. Alkohol auf 120° bildet sich Diäthylglyoxylsäureäthylester (Perkin, *B.* 8, 188). — Derselbe Ester entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol. (Pinner, Klein, *B.* 11, 1475). $2CNH + 4C_2H_6O + 4HCl = C_8H_{12}O_4 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$. — *Darstellung* des Natriumsalzes: Man löst 10 Thle. Na in 90 Thln. absol. Alkohol, giefst allmählich 18 Thle. Dichloressigsäure hinzu, kocht eine Stunde lang im Wasserbade und destillirt den Alkohol im Wasserstoffstrome ab. Den Rückstand löst man in H_2O, säuert mit HCl an, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockne und zieht mit kochendem, absol. Alkohol aus (Schreiber, *Z.* 1870, 167). — Die freie Säure ist ölartig, leicht zersetzbar. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol und Glyoxylsäure. Die Salze sind alle löslich. — $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$. Amorph, zerfliefslich. — $Ag.C_6H_{11}O_4$. In Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich fast vollständig beim Kochen mit Wasser (Pinner, Klein).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_4$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und C_2H_5J bei 100—130° (Schreiber). — Siedep.: 199,2° (cor.); spec. Gew. = 0,994 bei 18°.

Amid $CH(OC_2H_5)_2.CO.HN_2$. *Bildung.* Aus dem Ester, conc. NH_3 und absol. Alkohol in der Kälte (Schreiber). — Tafeln. Schmelzp.: 76,5°; 81—82° (Pinner, Klein). Sublimirt bei etwas über 100° unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisobutylglyoxylsäure $C_{10}H_{20}O_4 = CH(OC_4H_9)_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Isobutylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in Isobutylalkohol. (Pinner, Klein, *B.* 11, 1478). $2CNH + 3C_4H_9.OH + H_2O = C_4H_9.C_{10}H_{19}O_4 + 2NH_3$.

$Ag.C_{10}H_{19}O_4$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Isobutylester $C_4H_9.C_{10}H_{19}O_4$. Oel. Siedep.: 250—252°.

Amid $C_{10}H_{19}O_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Isobutylester und alkoholischem Ammoniak bei 100°. — Krystallinisch. Schmelzp.: 42—45°.

Amidoglyoxylsäure $C_2H_5NO_3$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Glyoxylsäurelösung mit alkoholischem Ammoniak. (Böttinger, *A.* 198, 217). Der Niederschlag besteht aus dem Ammoniaksalz, welches beim Kochen mit Wasser CO_2 und H_2 verliert. Es entsteht dabei eine syrupöse Amidosäure. Das Kalksalz dieser Amidosäure giebt beim Glühen mit Natronkalk Pyrrol. — $Ca(C_2H_4NO_3)_2$. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, dabei die Ammoniakverbindung des Calciumglyoxylates (S. 482) liefernd (?). — Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des amidoglyoxylsauren Ammoniaks scheidet beim Stehen an der Luft einen rothen Farbstoff, als braunes Pulver, ab. Derselbe löst sich schwer in Alkohol, [illegible] in Wasser, leicht in verd. Salzsäure zur scharlachrothen Flüssigkeit.

2. Säuren $C_3H_4O_4$.

1. **Malonsäure** $CH_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von [illegible] (Dessaignes, *A.* 107, 251) oder von (roher) Fleischmilchsäure [illegible] mit $K_2Cr_2O_7$; bei der Oxydation von Allylen oder Propylen mit [illegible]-Lösung (Berthelot, *A. Spl.* 5, 97); beim Kochen von Barbitursäure mit [illegible] *A.* 130, 143); beim Kochen von Cyanessigsäure mit Alkalien [illegible] *A.* 131, 349; H. Müller, *A.* 131, 352). Aus β-Dichlorakrylsäure[illegible] bei 125° (Wallach, Hunäus, *A.* 193, 25). $CCl_2:CH.CO_2.C_2H_5$ + [illegible] + 2AgCl. Beim Kochen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ [illegible] — *Darstellung.* Man kocht Chloressigsäureester (oder [illegible] 216) [illegible] reinem Cyankalium und Alkohol (von 65—70%) [illegible] Wasserbade. [illegible] wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit [illegible]

fast zur Trockne verdunstet. Man zieht die Cyanessigsäure mit Aether aus und zerlegt dieselbe durch allmähliches Uebergiefsen mit rauchender HCl bei 100°. Die gebildete Malonsäure wird mit Aether ausgeschüttelt (PETRIEW, *Ж.* 10, 64). — Man löst 100 g Chloressigsäure in 200 g H_2O, neutralisirt mit 75 g Kaliumcarbonat, giebt 75 g festes Cyankalium (von 98%) hinzu und erwärmt im Wasserbade. Nach beendeter Reaktion fügt man das doppelte Volum conc. Salzsäure hinzu, sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas und verdunstet die vom KCl und NH_4Cl abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade. Den Rückstand zieht man mit Aether aus (BOURGOIN, *Bl.* 33, 574). — CONRAD (*A.* 204, 125) verfährt ebenso, nur zerlegt er die gebildete Cyanessigsäure nicht durch HCl, sondern giebt zur Lösung 100 g KOH und kocht, so lange NH_3 entweicht. Dann wird mit HCl neutralisirt, mit $CaCl_2$ heifs gefällt und der Niederschlag durch die theoretische Menge Oxalsäure zerlegt. Die Lösung der freien Säure wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. (Vrgl. GRIMAUX, TCHERNIAK, *Bl.* 31, 338; MILLER, *J. pr.* [2] 19, 326). — Blättchen (trikline Tafeln). Schmilzt bei 132° (HEINTZEL, *A.* 139, 132) und zerfällt in höherer Temperatur glatt in CO_2 und Essigsäure. Beim Erhitzen von Malonsäure mit Brom und Wasser auf 100° entstehen Tribromessigsäure, CO_2, HBr und Bromoform. (BOURGOIN, *Bl.* 34, 216). Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Kaliummalonat entwickelt bei der Elektrolyse fast nur Wasserstoff und Kohlensäure (MILLER; vgl. BOURGOIN, *Bl.* 33, 417). Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, ausgenommen die Alkalisalze.

Salze: FINKELSTEIN, *A.* 133, 338. — $Na.HC_3H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Na_2.C_3H_2O_4 + H_2O$ (MULDER, *Bl.* 29, 532). — $KH.C_3H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $K_2.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. Monokline (?) Krystalle. (MILLER). — $Mg.C_3H_2O_4$ krystallisirt mit $\frac{1}{2}$, 1 und $2H_2O$. — $Ca.C_3H_2O_4 + 1\frac{3}{4}H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in warzenförmig gruppirten Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol H_2O, das andere Mol. Krystallwasser entweicht nicht bei 150° (charakt.). (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 84). — $Zn.C_3H_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Cd.C_3H_2O_4$. — $Pb.C_3H_2O_4$. Niederschlag, löslich in Essigsäure. — $Mn.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. — $Co.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. — $Ni.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. — $Cu.C_3H_2O_4 + 3\frac{3}{4}H_2O$; — $Cu.C_3H_2O_4 + CuO$. — $Ag_2.C_3H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

Methylester $(CH_3)_2.C_3H_2O_4$. Siedep.: 175—180°. Spec. Gew. = 1,135 bei 22°. (OSTERLAND, *B.* 7, 1286).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_3H_2O_4$. *Darstellung.* 150 g Calciummalonat werden mit 400 g absoluten Alkohols übergossen und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Digeriren und nochmaligem Sättigen mit HCl verdunstet man den meisten Alkohol auf dem Wasserbade, neutralisirt den Rückstand annähernd mit Na_2CO_3 und fällt mit Wasser. (CONRAD, *A.* 204, 126). Ebenso verfährt VENABLE (*B.* 13, 1651) unter Anwendung von Kaliummalonat.

Flüssig. Siedep.: 195° (FINKELSTEIN). Spec. Gew. = 1,068 bei 18° (gegen Wasser von 15°) (CONRAD). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO_2 und Essigsäureester. (HJELT, *B.* 13, 1949). — Im Malonsäureester können 2 Atome Wasserstoff durch Natrium vertreten werden (ganz wie im Acetessigäther) (CONRAD).

Aethylmalonsäure $(C_2H_5).H.C_3H_2O_4$. *Bildung.* Malonsäureester wird mit 1 Mol. KHO in alkoholischer Lösung zerlegt (HOFF, *B.* 7, 1572). — Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit PCl_5 entsteht das Aethylmalonsäurechlorid $C_2H_5.C_3H_2O_3.Cl$, eine bei 170—180° siedende Flüssigkeit (HOFF).

Amid $C_3H_2O_2.(NH_2)_2$. Nadeln, löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (OSTERLAND). Schmelzp.: 170°. (HOFF, *J*, 1875, 528).

Diäthylmalonamid $C_3H_2O_2(NH.C_2H_5)_2$. Durchsichtige, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 149° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

Chlormalonsäureäthylester $C_7H_{11}ClO_4 = CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Malonsäureester mit Chlor. (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 600).

Flüssig. Siedep.: 221—222°. Spec. Gew. = 1,185 bei 20° (gegen Wasser von 15°). Liefert beim Verseifen mit Kalilauge Tartronsäure $C_3H_4O_5$.

Monobrommalonsäure $C_3H_3BrO_4$. Beim Bromiren einer wässrigen (oder ätherischen) Malonsäurelösung entstehen CO_2 und Tribromessigsäure, neben Dibromessigsäure. Trägt man gepulverte Malonsäure in eine Lösung von Brom in $CHCl_3$ ein, so entsteht sofort Dibrommalonsäure. Um die Monobromsäure zu erhalten wird Dibrommalonsäure, in wässriger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, wobei aber viel Malonsäure entsteht (PETRIEW, *Ж.* 10, 65). — Zerfliefsliche kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Digeriren mit Silberoxyd in AgBr und Tartronsäure $C_3H_4O_5$.

Das Baryumsalz krystallisirt in vierseitigen Tafeln. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ag_2.C_3HBrO_4$. Krystallinischer Niederschlag; — $AgH.C_3HBrO_4$. Lange Nadeln. Bildet sich beim Stehen von Brommalonsäure mit Silberlösung.

Dibrommalonsäure $C_3H_2Br_2O_4$. (PETRIEW). Nadeln, äufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Schwerer löslich in $CHCl_3$ und

und CS_2. Schmelzp.: gegen 126°. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in HBr und Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$.

Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln; löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Zersetzt sich in der Wärme. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Nitrosomalonsäure $C_3H_3(NO)O_4$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erwärmen von Violursäure mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) im Wasserbade (BAEYER, *A.* 131, 292). Man säuert, nach dem Erkalten, schwach mit Essigsäure an, fällt mit wenig Alkohol braune Flocken und dann durch mehr Alkohol nitrosomalonsaures Kalium. — Der Aethylester entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester. (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 599).

Um die freie Säure zu erhalten, fällt man die kalt gesättigte Lösung des Kaliumsalzes mit Silberlösung und zerlegt das Silbersalz mit HCl. — Prismatische Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser vollständig in Kohlensäure und Blausäure: $C_3H_3(NO)O_4 = 2CO_2 + CNH + H_2O$. Die trockne Säure explodirt beim Erhitzen. Wird von Natriumamalgam zu Amidomalonsäure reducirt. Die löslichen (Alkali-) Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Salze: BAEYER. — $K_2.C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. In Wasser sehr leicht löslich. Wird daraus durch Alkohol in Oeltropfen gefällt, die beim langsamen Erstarren Blätter bilden. — $Pb.C_3HNO_5 + H_2O$. Niederschlag. — $Ag_2.C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_3HNO_5$. Gelbes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Spec. Gew. = 1,149 bei 15°. Wird von Kalilauge in Alkohol und Nitrosomalonsäure zerlegt.

Amidomalonsäure $C_3H_3(NH_2)O_4$. *Darstellung.* Man löst nitrosomalonsaures Kalium in 10 Thln. Wasser und setzt, unter guter Abkühlung, allmählich Natriumamalgam hinzu. Zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Man säuert mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker und zerlegt den (nach einigen Augenblicken entstehenden) krystallinischen Niederschlag mit H_2S unter Wasser. Die wässrige Lösung der freien Säure wird im Vacuum verdunstet (BAEYER).

Glänzende Prismen. Hält Krystallwasser, das im Exsiccator allmählich entweicht. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässrige Lösung zerfällt beim Erwärmen glatt in CO_2 und Glycin. $C_3H_3(NH_2)O_4 = CO_2 + C_2H_5NO_2$. Jod oxydirt die wässrige Lösung der Amidomalonsäure zu Mesoxalsäure. $C_3H_3(NH_2)O_4 + 2H_2O + J_2 = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$. — $Pb(C_3H_4NO_4)_2$. Fällt aus verdünnten Lösungen in feinen Nadeln, aus concentrirten, körnig krystallinisch nieder.

2. **Carbacetoxylsäure** $C_3H_4O_4$ (?). *Bildung.* Soll nach WICHELHAUS (*A.* 143, 7) beim Behandeln von β-Chlorpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd entstehen. Nach KLIMENKO, (*B.* 3, 468; 5, 477) wird sie beim Behandeln von α-Dichlorpropionsäure mit Baryt erhalten, was BECKURTS und OTTO (*B.* 10, 2039) nicht bestätigt fanden. — Syrup. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Glycerinsäure (W.) und beim Behandeln mit HJ in Brenztraubensäure über (W. *A.* 144, 351). Einbasische Säure.

Ag.Ā. Graue Nadeln, löslich in Wasser.

3. Säuren $C_4H_6O_4$.

1. **Bernteinsäure** (Aethylenbernsteinsäure) $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *Vorkommen.* Im Bernstein, im fossilen Holz, in Braunkohlen und Koniferenzapfen (REICH, *J.* 1847/48, 499). In Pflanzen: im Kraut von Lactuca sativa und virosa (KÖHNKE, *Berz. Jahresb.* 25, 443); im Wermuth (ZWENGER, *A.* 48, 122; vergl. dagegen LUCK, *A.* 54, 118); im blühenden Kraut von Chelidonium majus (?) (ZWENGER, *A.* 114, 350); in Papaver somniferum (WALZ, *J.* 1860, 263) u. a.; in unreifen Trauben (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 9, 982). Im Thierkörper: in Echinococcenbälgen (HEINTZ, *A.* 76, 369); in der Thymusdrüse des Kalbes, in der Schilddrüse und Milz des Rindes (GORUP, *A.* 98, 28). Im Harn des Rindes, der Ziege, des Kaninchens und des Pferdes (MEISSNER).

Bildung. Bei der Oxydation organischer Substanzen, besonders der Fette, mit Salpetersäure. Entsteht so aus Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 35, 90; 37, 292), japanesischem (STHAMER, *A.* 43, 346) oder Bienenwachs (RONALDS, *A.* 43, 356), Wallrath ([illegible], *A.* 43, 351), Sebacin- und Azelaïnsäure (ARPPE, *A.* 95, 242 u. *J.* 1864, 377). Bei der Oxydation von Buttersäure mit Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 74, 361) oder mit Brom bei 210° (FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 283). — Bei der Alkoholgährung des Zuckers (SCHMIDT, *J.* 1847/48, 466; PASTEUR, *A.* 105, 264). Bei der Gährung des äpfelsauren Calciums mit faulem Käse (DESSAIGNES, *A.* 70, 102; LIEBIG, *A.* 70, [illegible]). Bei der Reduktion von Aepfelsäure und Weinsäure mit HJ (SCHMITT, *A.* [illegible]; DESSAIGNES, *A.* 115, 120) oder von Fumar- und Maleïnsäure mit Natriumamalgam ([illegible], *A.*

1, 133). Beim Zerlegen von Cyanelayl mit Alkalien oder Säuren (SIMPSON, *A.* 118, 3… Beim Schmelzen von arabischem Gummi, Milchzucker (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, … oder Carminsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 340) mit Aetzkali. Aus Bromessig-säure und Silber bei 130° (STEINER, *B.* 7, 184). $2C_2H_3BrO_2 + 2Ag = C_4H_6O_4 + 2Ag$… — *Darstellung.* Die in der Medicin (meist als Ammoniaksalz) verwendete Bernsteinsäure wird nur durch Destillation des Bernsteins (bei 280°) bereitet. (Der Retortenrückstand … zur Bereitung von Bernsteinfirniss). Das Destillat besteht aus einer dunkelbraunen, wässrigen sauren Flüssigkeit, auf der „Bernsteinöl" schwimmt. Die im Retortenhalse befindliche Bernsteinsäure wird in Wasser gelöst, mit der wässrigen Schicht des Destillates vereinigt … abgedampft. Die erhaltnen braunen Krystalle der Bernsteinsäure werden mit Thierkohle entfärbt. So gewinnt man (höchstens 4% des Bernsteins) an gelblicher officineller Säure. Zur völligen Entfernung der anhaftenden brenzlichen Produkte krystallisirt man die Säure … Chlorwasser um (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 18, 163) oder besser: man kocht sie eine halbe Stunde lang mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32). *Darstellung* der Bernsteinsäure … äpfelsaurem Calcium (Vogelbeersaft): LIEBIG, *A.* 70, 104, 363; KOHL, *J.* 1855, 466.

Monokline Säulen. Schmilzt bei 180° und siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Spec. Gew. = 1,552 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17).

100 Theile Wasser lösen (BOURGOIN, *Bl.* 21, 110)

bei	0°	2,88 Thle.	bei	40,5°,	15,37	Thle.
„	8,5°	4,22	„	48°	20,28	„
„	14,5°	5,14	„	78°	60,78	„
„	27°	8,44	„	100°	120,86	„
„	35,5°	12,29	„			

100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,20 Thle. (CARIUS, *A.* 142, 146). Bei 15° sind in 1… Thln. einer Lösung in reinem Aether enthalten 1,249 Thle., in Alkohol von 90%, 11,… Thle. und in absolutem Alkohol 6,98 Thle. Bernsteinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). — Ze-fällt in wässriger Lösung, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propion-säure (SEEKAMP). Dieselben Produkte giebt bernsteinsaures Calcium bei der Gährung mit Mikrozymaskreide (von SENS) und etwas Fleisch (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 371). Auch beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat wird etwas Propionsäure gebildet (KOLBE, *A.* 119, 173). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Oxalsäure und Essig-säure. Wird von $KMnO_4$ in neutraler Lösung zu CO_2 und Oxalsäure, in saurer Lösung völlig zu CO_2 oxydirt. (SOROKIN, *Ж.* 11, 383). — Conc. wässriges Natriumsuccinat ent-wickelt bei der Elektrolyse am — Pol Wasserstoff, am + Pol Kohlensäure, Aethylen und Sauerstoff (KEKULÉ, *A.* 131, 79). So verläuft die Zersetzung nur bei Gegenwart von wenig freiem Alkali. Dem Aethylen ist etwas Acetylen beigemengt. Bei der Elektrolyse von völlig neutralen Natriumsuccinates treten nur O, CO und CO_2 auf (BOURGOIN, *Bl.* 21, 1695). — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 195.

Salze: DÖPPING, *A.* 47, 253; FEHLING, *A.* 49, 154.

$(NH_4)_2.C_4H_4O_4$; — $NH_4.H.C_4H_4O_4$. *Bildung.* Beim Eindampfen der Lösung des neutralen Salzes. — Lange trikline Säulen. — $Na_2.C_4H_4O_4 + 6H_2O$. Monokline Säulen (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 467); — $NaH.C_4H_4O_4$. Trikline Krystalle: — $NaH.C_4H_4O_4 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG). — $K_2.C_4H_4O_4 + 2H_2O$; — $KH.C_4H_4O_4 + 2H_2O$; — $KH.C_4H_4O_4 + C_4H_6O_4$. — $Be.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 21, 162). — $Mg.C_4H_4O_4 + 6H_2O$; — $Mg.C_4H_4O_4 + K_2.C_4H_4O_4$ (D.). — $Ca.C_4H_4O_4$. Scheidet sich in der Hitze mit $1H_2O$ und in der Kälte mit $3H_2O$ in Nadeln aus. Löst sich schwer in Wasser; — $Ca(H.C_4H_4O_4)_2 + 2H_2O$. — $Sr.C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (HANDL, *J.* 1859, 279). — $Ba.C_4H_4O_4$ Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer lös-lich in Wasser, unlöslich in NH_3 und in Weingeist. — $Zn.C_4H_4O_4$; — $Zn.C_4H_4O_4 + 3NH_3$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 31). — $Cd.C_4H_4O_4$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Yt_2(C_4H_4O_4)_3 + 4H_2O$ (? CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 296). — $Ce.C_4H_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). — $Er_2(C_4H_4O_4)_3 + 9H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND). — $La_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$ (CZUDNOWICZ; CLÈVE, *Bl.* 2…, 202). — $Pb.C_4H_4O_4$; — $Pb.C_4H_4O_4 + 2PbO$ (F. KRUG). — $Mn.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. Trikline Krystalle (HANDL). — $Fe(OH).C_4H_4O_4$. Braunrother Niederschlag (quantitative Trennung des Eisenoxydes und der Thonerde von MnO, ZnO, NiO, CoO). — Das Kobaltsalz krystallisirt monoklin (HANDL). — $Ni.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_4O_4$ (bei 200°); — $Cu.C_4H_4O_4 + 4NH_3$ (SCHIFF, *A.* 123, 45). — $Ag_2.C_4H_4O_4$.

Methylester $(CH_3)_2.C_4H_4O_4$ (FEHLING). Krystalle. Schmelzp.: 20°. Siedep.: 198°.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4$. *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang, am Kühler, ein Gemenge von 20 Thln. Bernsteinsäure, 8 Thle. Alkohol (93%) und 1 Thl. Schwefelsäure (EGHIS, *B.* 6, 1178). — Man leitet HCl in eine alkoholische Lösung von Bernsteinsäure (FEHLING). — Siedep.: 217,7° (cor.); spec. Gew. = 1,0718 bei 0°, = 1,0475 bei 25,5° (KOPP, *A.* 95, 327). Bei der Einwirkung von Kalium (oder Na) entsteht Succinylbernsteinsäureäthylester $(C_4H_4O_2).C_4H_2O_4.(C_2H_5)_2$. — Beim Erwärmen mit (1 Mol.) Brom werden Bernstein-

säure, $C_2H_5.Br$, etwas Bernsteinsäureanhydrid u. s. w. gebildet (URECH, *B.* 13, 1692). — Verhalten gegen Jodäthyl und Zink: CLAUS, *A.* 141, 55.

Verbindungen. $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4 + 1$, 2 und 4 $TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 130).

Perchlorbernsteinsäureester $(C_2Cl_5)_2.C_4Cl_4O_4$. *Bildung.* Beim Chloriren von Bernsteinsäureester an der Sonne. (CAHOURS, *A.* 47, 294). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 116—120°. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Lösen in Alkohol in Kohlensäure-, Trichloressigsäure- und Chlorosuccäther (= Trichlorpropionsäureäthylester?) $C_3H_2Cl_3O_2.C_2H_5$. In gleicher Weise wirkt conc. Kalilauge ein. — Leitet man Ammoniakgas über Perchlorbernsteinsäureester, so entstehen Trichloracetamid, NH_4Cl und das Ammoniaksalz der Tetrachlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccsäure). $(C_2Cl_5)_2.C_4Cl_4O_4 + 8NH_3 = 2C_2Cl_3O.NH_2 + 4NH_4Cl + C_4Cl_4NO_2.NH_4$.

Aethylbernsteinsäure $(C_2H_5).H.C_4H_4O_4$. (HEINTZ, *J.* 1859, 280). *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Bernsteinsäureanhydrid (aber nicht von Bernsteinsäure) mit absolutem Alkohol. — Man fällt den gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäureester mit Wasser, neutralisirt mit Baryt, verdunstet zur Trockne und zieht mit absolutem Alkohol aus. Durch wenig Aether fällt man das in Lösung gegangene Baryumsuccinat.

Syrup, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Die Salze sind meist leicht löslich und krystallisiren. — $Ag.C_6H_9O_4$. Nicht krystallisirbar. Schwer löslich.

Isopropylester $(C_3H_7)_2.C_4H_4O_4$. Siedep.: 228° bei 761 mm. Spec. Gew. = 1,009 bei 0°, = 0,997 bei 18,5° (SILVA, *A.* 154, 255).

Isoamylester $(C_5H_{11})_2.C_4H_4O_4$. Siedep.: 289,9° (cor.) bei 728 mm. Spec. Gew. = 0,9612 bei 13°. Erstarrt nicht bei — 16° (GUARESCHI, DEL-ZANNA *B.* 12, 1699).

Cetylester $(C_{16}H_{33})_2.C_4H_4O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 58°. (TIUTSCHEW, *J.* 1859, 406).

Bernsteinsaurer Glykol $C_2H_4.C_4H_4O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylenbernsteinsäure auf 300° (LOURENÇO, *A.* 115, 361). — Kleine Krystalle, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation. — Vermittelst Aethylenbromids dargestelltes Aethylensuccinat siedet bei 212° (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 207).

Aethylenbernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = \begin{matrix} CH_2.CO.O.CH_2.CH_2(OH) \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glykol mit Bernsteinsäure auf 195—200° (LOURENÇO). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Geht bei 300° in bernsteinsauren Glykol über. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von $Ag_2.C_6H_8O_5$, dem wenig $Ag.C_6H_9O_5$ beigemischt ist.

Bernsteinsäuremilchsäureäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_4H_4O_2.(C_2H_5C_3H_4O_3)_2$. *Bildung.* Aus Milchsäureester und Bernsteinsäurechlorid (WISLICENUS, *A.* 133, 262). — Siedep.: 300—304° bei 729,6 mm. Entsteht auch beim Erhitzen von äthylbernsteinsaurem Kalium mit α-Chlorpropionsäureester und Alkohol auf 140°. (WÜRTZ, FRIEDEL, *Rep. p.* [1861] 3, 334). Den Siedep. (des wohl nicht völlig reinen Aethers) geben W. u. F. zu 280° an; Spec. Gew. = 1,119 bei 0°.

Bernsteinsäurechlorid (Succinylchlorid) $C_4H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus Bernsteinsäure und (etwas über) 2 Mol. PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Man destillirt das unter 120° Siedende ab und fällt aus dem Rückstande, durch Ligroïn, das Succinylchlorid aus. Beigemengtes Phosphoroxychlorid bleibt im Ligroïn gelöst. (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 208). — Siedep.: 190°. Spec. Gew. = 1,39. — Erstarrt bei 0° zu tafel- und blätterförmigen Krystallen (HEINTZ, *J.* 1859, 280).

Bernsteinsäureanhydrid $C_4H_4O_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Beim anhaltenden Erhitzen der Bernsteinsäure für sich oder beim Destilliren derselben mit P_2O_5 (d'ARCET, *A. ch.* [2] 58, 282); aus Bernsteinsäure und 1 Mol. PCl_5 oder aus Chlorbenzoyl und Natriumsuccinat (GERHARDT, CHIOZZA). Aus Chloracetyl und Barymsuccinat oder aus Chlorsuccinyl und Natriumacetat. (HEINTZ). Aus Bernsteinsäureester und Chlorbenzoyl bei 250° (KRAUT, *A.* 137, 254). $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4 + C_7H_5OCl = C_4H_4O_3 + C_2H_5Cl + C_2H_5.C_7H_5O_2$ (Benzoësäureester). Beim Kochen von Bernsteinsäure mit Chloracetyl (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326); aus Bernsteinsäure und Chlorsuccinyl bei 110—120°; aus Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei 120—150° (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1883). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 137 g Bernsteinsäure und 180 g Succinylchlorid. (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 194). — Lange Nadeln (aus absolutem Weingeist). Schmelzp.: 119,6° (KRAUT). Siedep.: 250°. Sehr wenig löslich in Aether. Krystallisirt unverändert aus absolutem Alkohol. Geht aber bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol in Aethylbernsteinsäure über. — Verhalten zu BaO_2: BRODIE, *A. Spl.* 3, 217.

Amid der Bernsteinsäure (Succinamid) $C_4H_4O_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäureester und wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (FEHLING, A. 49, 196). — Nadeln. Löslich in 220 Thln. Wasser von 15°, in 9 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. Zerfällt bei 200° in Ammoniak und Succinimid.

$Hg.C_4H_6N_2O_2 + 1^1/_2H_2O$. Unlöslich in Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 173).

Dimethylsuccinamid $C_4H_4O_2(NH.CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 175° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

Trisuccinamid $C_{12}H_{12}N_2O_6 = (C_4H_4O_2)_3N_2$. *Bildung.* Aus Succinimidsilber und Chlorsuccinyl (in ätherischer Lösung). (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 507). $C_4H_4O_2Cl_2 + 2C_4H_4O_2NAg = (C_4H_4O_2)_3N_2 + 2AgCl$. — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 83°. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt unter Abscheidung von Succinimid.

Bernsteinsäurenitril (Aethylencyanid) $C_2H_4(CN)_2$. *Bildung* und *Darstellung.* Man kocht Aethylenbromür mit KCy und Alkohol (spec. Gew. = 0,840) im Wasserbade (SIMPSON, *A.* 118, 374; 121, 154). Die vom KBr abfiltrirte Flüssigkeit wird destillirt, zunächst im Wasserbade, zur Entfernung des Alkohols und dann im luftverdünnten Raume. (NEVOLE, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 101). Entsteht auch bei der Elektrolyse von cyanessigsaurem Kalium. (MOORE, *B.* 4, 520). — Amorph. Schmelzp.: 54,5° (N., Tsch.). Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Alkohol, weniger in CS_2 und Aether. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,023 bei 45° (im flüssigen — nicht völlig reinen — Zustande. SIMPSON). Zerfällt beim Kochen mit Kali oder Säure in NH_3 und Bernsteinsäure. — Wird von Zinn und Salzsäure in die Base $C_4H_8(NH_2)_2$ übergeführt (FAIRLEY).

$C_2H_4(CN)_2 + 4AgNO_3$. Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Explodirt beim Erhitzen. (SIMPSON).

Bernsteinsäureimid (Succinimid) $C_4H_4O_2.NH + H_2O = \begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>NH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Bernsteinsäureanhydrid (d'ARCET); bei der Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak oder beim Erhitzen von Succinamid auf 200° (FEHLING). — *Darstellung.* Bernsteinsaures Ammoniak wird möglichst rasch destillirt. Tafelförmige, rhombische Oktaëder. Das wasserfreie Succinimid wird aus trockenem Aceton in Rhombenoktaëdern erhalten (BUNGE, *A. Spl.* 7, 118). Schmelzp.: 125—126° (ERLENMEYER, *Z.* 1869, 174). Siedep.: 287—288° (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 166). Löst sich reichlich in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge Barytwasser in Succinaminsäure über, zerfällt aber beim Erhitzen damit in NH_3 und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Kalkmilch wird vorzugsweise nur Succinaminsäure gebildet. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 10[illegible] in Succinamid über (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 181). — Der Wasserstoff der NH-Gruppe kann durch Metalle (Ag,Hg) und Radikale vertreten werden. — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Pyrrol C_4H_5N. — Verhalten gegen PCl_5, HJ: BERNTHSEN, *B.* 13, 10[illegible].

— $Hg(C_4H_4O_2.N)_2$. Nadeln (DESSAIGNES, *A.* 82, 234), in Wasser aufserordentlich leicht löslich, ziemlich leicht in Alkohol (MENSCHUTKIN); — $C_4H_4O_2.N.HgCl$. Krystallflitter, in Wasser leicht löslich (M.). — $C_4H_4O_2.N.Hg.Cy$. (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 93). — $Ag.(C_4H_4O_2.N)$. *Darstellung.* Man setzt $AgNO_3$ zu einer kochenden, alkoholischen, mit wenig NH_3 versetzten Lösung von Succinimid. — Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. (LAURENT, GERHARDT). In wasserhaltigem Zustande $AgC_4H_4O_2N + ^1/_2H_2O$ erhält man es beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser (GERHARDT, LAURENT; TEUCHERT, *A.* 134, 15[illegible]) oder aus Succinimid und Siberoxyd (BUNGE, *A. Spl.* 7, 119). — Kleine Krystalle, in kaltem Wasser und Alkohol nicht leicht löslich, leichter in kochendem. Giebt mit Jod Jodsuccinimid, und mit Chlorsuccinyl Trisuccinamid. Durch Jodäthyl wird Succinimid regenerirt (M.). — Löst sich sehr leicht in Ammoniak. Diese Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten Säulen von $Ag.C_4H_4O_2N + NH_3$, die mit Kali, schon in der Kälte, Ammoniak entwickeln. (LAURENT, GERHARDT).

Jodsuccinimid $C_4H_4O_2.NJ$. *Bildung.* Aus Succinimidsilber und einer Lösung von Jod in Aceton. (BUNGE, *A. Spl.* 7, 119). — Quadratische Prismen, sehr leicht löslich in Aceton und Wasser, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°. Giebt mit Silberoxyd Succinimidsilber.

Methylsuccinimid $C_4H_4O_2.N.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von bernsteinsaurem Methylamin (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92; *Ж.* 8, 103). — Breite Lamellen. Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 234°.

Aethylsuccinamid $C_4H_4O_2.N.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Destillation von saurem bernsteinsaurem Aethylamin (M.). — Lange lanzettförmige Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 234°. Dampfdichte 4,61 (ber = 4,41). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$.

Succinaminsäure $C_4H_7NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Succinimid mit der äquivalenten Menge Baryt (TEUCHERT, *A.* 134, 136). — Die Lösung wird im Exsiccator concentrirt und dann mit Alkohol erst Baryumsuccinat und dann succinaminsaures Baryum gefällt. — MENSCHUTKIN, (*A.* 162, 175) kocht (5 Min. lang) Succinimid mit Kalkmilch, filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2, dampft ein und fällt die concentrirte kalte Lösung mit Weingeist. Ebenso wie Kalk wirkt Bleiglätte (T.).

Die freie Säure bildet grofse Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in absol. Alkohol lösen. Schmilzt bei 300°, dabei in Wasser und Succinimid zerfallend. Sehr unbeständig. Geht leicht in NH_3 und Bernsteinsäure über. — Die Salze zersetzen sich meist beim Kochen mit Wasser.

Salze: TEUCHERT. — $Mg.(C_4H_6NO_3)_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. In Wasser äufserst leicht löslich und kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Wird durch Alkohol als Pulver oder in Nadeln gefällt (M.). — $Ba.\bar{A}_2$ Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in absol. Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. *Darstellung.* Man kocht Succinimid mit Bleiglätte und Wasser, fällt mit CO_2, filtrirt und fällt mit absol. Alkohol. — Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, scheidet sich beim Stehen in rhombischen Säulen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. —

Aethylsuccinaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = \begin{matrix} CH_2.N.C_2H_5H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Man erhält das Baryumsalz beim Erwärmen von Aethylsuccinimid mit Barytwasser. — $Ba(C_6H_{10}NO_3)_2$. Undeutliche Krystalle, leicht löslich in Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92).

Bernsteinsäurealdehyd $C_4H_6O_2 = C_2H_4\langle\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\rangle O$ (?) *Bildung.* Bei der Reduktion von Succinylchlorid, in einem Gemisch von Eisessig und Aether gelöst, mit Natriumamalgam. (SAYZEW, *A.* 171, 261). — Flüssig. Siedep.: 201—203°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich langsam mit Natriumdisulfit. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Chromsäure zu Bernsteinsäure oxydirt. PCl_5 erzeugt Dichlorbuttersäurealdehyd $CHCl_2.CH_2.CH_2.COH$ (?). Geht beim Kochen mit Baryt in normale γ-Oxybuttersäure über.

Diäthylsuccinyl $C_4H_4O_2.(C_2H_5)_2$ (Aethylendiäthylketon). *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Succinylchlorid (WISCHIN, *A.* 143, 262). — Flüssig, nicht flüchtig, in Wasser unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

Monobrombernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 180° (KEKULÉ, *A.* 117, 125); aus Aepfelsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 21). In kleiner Menge auch aus Weinsäure oder Traubensäure und rauch. HBr bei 100—120° (KEKULÉ, *A.* 130, 30). Aus Fumarsäure und rauchend. HBr bei 100° (FITTIG, *A.* 188, 88). — *Darstellung.* Man erhitzt je 1 g Fumarsäure mit 4 ccm (bei 0° gesättigter) rauch. HBr auf 100°. (FITTIG). — Je 5 ccm Bernsteinsäure, 2,5 ccm Brom und 5 ccm Chloroform werden 8—9 Stunden lang auf 155—160° erhitzt. Das Produkt löst man in 4 Thln. heifsem Wasser und filtrirt von der schwerer löslichen Dibrombernsteinsäure ab. (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 277). — Beim Erhitzen von 5 g Bernsteinsäure mit 2,5 ccm Brom und 40 ccm Wasser (CARIUS, *A.* 129, 8) wird wenig Brombernsteinsäure erhalten. Es bilden sich dabei $CHBr_3, C_2HBr_5$ u. a. Produkte (ORLOWSKY).

Kleine Krystalle (stumpfe Quadratoktaëder?). Schmelzp.: 159°. Löst sich in 5,2 Thln. Wasser bei 15,5°. Wird von Natriumamalgam zu Bernsteinsäure reducirt. Zerfällt beim Kochen mit Silberoxyd in AgBr und Aepfelsäure. — Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser in HBr und Fumarsäure $C_4H_4O_4$ (FITTIG). — Das Silbersalz zersetzt sich schon in der Kälte, unter Abscheidung von AgBr.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_3BrO_4$. Siedet nicht unzersetzt bei 225—226° (ORLOWSKY). Giebt beim Kochen mit alkoholischem KCy Cyanbernsteinsäureester.

Dibrombernsteinsäure $C_4H_4Br_2O_4 = \begin{matrix} CHBr.CO_2H \\ \dot{C}HBr.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim [illegible] Bernsteinsäure mit Brom und Wasser im Rohr (KEKULÉ, *A.* 117, 12[illegible]); [illegible] säure und Brom bei 100° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 131). — *Darstellung.* [illegible] Röhren, die nur zu $^1/_3$ gefüllt sein dürfen, mit einem Gemenge von 10[illegible] 10 ccm (reinem) Brom und 10 ccm Wasser auf 168° (165—170°) (BOURGOIN [illegible] KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 352).

Grofse Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, (100 Thle. Wasser [illegible] 2,04 Thle. BOURGOIN, *Bl.* 21, 407), leicht in heifsem Wasser, Alkohol [illegible]

beim Kochen mit Aetzkalk (KEKULÉ) oder Silberoxyd in HBr und Trauben
$C_4H_6O_6$. (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130). Beim Kochen des neutralen Natrium-
salzes mit Wasser entstehen NaBr und saures bromäpfelsaures Natrium $NaH.C_4H_3$
Das neutrale Baryumsalz liefert bei gleicher Behandlung $BaBr_2$, wenig trauben
Baryum und wesentlich saures brommaleïnsaures Baryum $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$. (KEKULÉ
Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser glatt in HBr und Brommaleïnsäure (PERK
Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° entsteht Isobrommaleïnsäure (BANDROWSKI
B. 12, 345). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—130° entstehen Brom
$C_2H_3O.Br$, Brommaleïnsäureanhydrid C_4HBrO_3 und Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 18

Salze: KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 354. — $(NH_4)_2.C_4H_2Br_2O_4$. — $Na_2.C_4H_2Br_2O_4 + 4H_2O$. Blät
(aus siedendem Alkohol). — $Ca.C_4H_2Br_2O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_4H_2Br_2O_4$. Niederschlag, in W
fast unlöslich.

Methylester $(CH_3)_2.C_4H_2Br_2O_4$. Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 62—64° (O
Ж. 11, 288). Monokline Krystalle; Schmelzp.: 61,5—62° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4$. Rhombische Nadeln (ANSCHÜTZ). Schmelzp.:
(KEKULÉ). Zerfällt bei der Destillation in HBr und Brommaleïnsäureester $C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$
— Bei der Einwirkung von Cyankalium entsteht Dicyanbernsteinsäure, die aber sofort
und bernsteinsaures Ammoniak zerfällt (CLAUS, *B.* 11, 495) I. $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4 + 2KCN$
$+ 2H_2O = 2KBr + 2C_2H_5.OH + C_4H_4(CN)_2O_4$; — II. $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = 2CO_2 +$
$(NH_4)_2.C_4H_4O_4$.

Chlorid $C_4H_2Br_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und Brom bei 120—1
(PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130); aus Fumarsäurechlorid und Brom bei 140—150° (KEKU
A. Spl. 2, 86). — Siedet nicht unzersetzt bei 218—220° (K.).

Imid $C_4H_2Br_2O_2.NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Bromfumarimid und einem
105—120° schmelzenden Körper, bei der Einwirkung von Brom auf Succinimid. (KISIELIN
J. 1877, 706). — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 225°.

Isodibrombernsteinsäure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CBr_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ und
Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 2. 89). — Monobrommaleïnsäureanhydrid verbindet sich
rauch. HBr bei erhöhter Temperatur zu Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure (ANSCHÜTZ
B. 10, 1885). Entsteht auch, neben gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen
von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 130—140° (FRANCHIMONT, *B.* 6,
BOURGOIN, *B.* 6, 624). — *Darstellung.* Aus dem Anhydrid und Wasser; durch
Behandeln von Maleïnsäure mit Brom entsteht viel gewöhnliche Dibrombernsteinsäure. -
Große Krystalle, in Wasser löslicher als Dibrombernsteinsäure. Schmelzp.: 160°. Ze
fällt bei 180° oder beim Kochen mit Wasser in HBr und Isobrommaleïnsäure. Eben
so verhält sich das Baryumsalz beim Kochen mit Wasser, während das Silbersalz hierb
in Traubensäure übergeht. Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführ
Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure zerfallen beim Kochen mit alkoholischem Kali
HBr und Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$.

Der **Methylester** $(CH_3)_2.C_4H_2Br_2O_4$ und **Aethylester** $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4$ durch B
handeln der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, bleiben bei — 18° flüssig. Beim
wärmen entwickeln sie HBr.

Anhydrid $C_4H_2Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid, mit Chl
form und trocknem Brom auf 100° (PICTET, *B.* 13, 1670). — Oel; erstarrt im Kältegemi
zu Krystalltafeln, die etwa bei 32° schmelzen. Zieht mit größter Begierde Wasser
und geht in Isodibrombernsteinsäure über. Zersetzt sich wenig über 100° in HBr
Brommaleïnsäureanhydrid.

Tribrombernsteinsäure $C_4H_3Br_3O_4$. 1. Aus Bernsteinsäure (?) *Darstellu*
Durch Erhitzen von je 7 Thln. Dibrombernsteinsäure, 3 ccm. Brom und 30 ccm. Wasser 21 Stun
lang auf 102—103° will BOURGOIN (*Bl.* 21, 404) Tribrombernsteinsäure, neben Dibrommal
säure und Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$, erhalten haben. PETRI (*A.* 195, 76) zeigte, dass bei di
Reaktion Dibrommaleïnsäure, aber keine Tribrombernsteinsäure erhalten wird.

2. Aus Brommaleïnsäure $\begin{matrix} CBr_2.CO_2H \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Man bringt 10 Thle. Br
oder Isobrommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$ mit 10 Thln. Brom und 6 Thln. Wasser zusamm
(PETRI, *A.* 195, 69). — Kleine kurze Nadeln. Schmelzp.: 136—137°. Zerfließlich. Aeuße
leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn und CS_2.
wässrige Lösung zerfällt beim Kochen völlig in HBr, CO_2 und Dibromakrylsäure $C_3H_2Br_2$

Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure) $C_4H_7NO_4 = \begin{matrix} CH(NH_2).CO_2H. \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ V

kommen. In Kürbiskeimlingen, wahrscheinlich als Asparagin (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 710). — *Bildung.* Beim Kochen von Asparagin mit Alkalien oder Säuren (PLISSON, *A. ch.* [2] 35, 175; 45, 315). Beim Kochen von Proteïnstoffen (Caseïn, Albumin u. s. w.) mit verd. Schwefelsäure (KREUSSLER, *J. pr.* 107, 239; RITTHAUSEN, *J. pr.* 107, 218) oder beim Behandeln derselben mit Brom (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 325). Aus Caseïn mit Zinnchlorür und Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 162). — *Darstellung.* 1. Aus Rübenmelasse. Man fällt mäfsig verdünnte Melasse mit Bleiessig und das Filtrat davon mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Der Quecksilberniederschlag wird mit H_2S zerlegt und die Lösung verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Alkohol (SCHEIBLER, *Z.* 1866, 278). Zur Reinigung fällt man die warme, wässrige Lösung der Asparaginsäure mit Kupferacetat, filtrirt nach dem Erkalten, und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (HOFMEISTER, *A.* 189, 21). — 2. Aus Asparagin. Asparagin wird 3 Stunden lang mit überschüssiger Salzsäure gekocht, die Lösung verdunstet und dem Rückstande durch Ammoniak die Salzsäure entzogen (DESSAIGNES, *A.* 83, 83).

Rhombische Blättchen oder Säulen. Dreht die Polarisationsebene in wässriger und schwach essigsaurer Lösung nach links (LANDOLT, *B.* 13, 2334) in stark saurer Lösung nach rechts (für die salpetersaure Lösung ist $[\alpha]_D = +25,16^0$ LANDOLT, *Z.* 1870, 127), in alkalischer Lösung nach links (PASTEUR, *A.* 82, 324). Löslich in 364 Thln. Wasser bei 11^0 (PASTEUR), nicht in absolutem Alkohol. 1 Thl. Asparaginsäure löst sich in:

bei	0°	10°	20°	30°	45°	60°	79°	100°
Thln. Wasser	376,3	256,4	222,2	149,9	89,3	57,4	32,0	18,6.

(GUARESCHI, *J.* 1876, 777). — Wird von salpetriger Säure in Aepfelsäure übergeführt (PIRIA, *A.* 68, 348). — Verbindet sich mit Säuren (DESSAIGNES) und Basen. Beim Neutralisiren der Säure mit Carbonaten entstehen saure Salze; die neutralen werden meist nur durch den Zusatz von freier Base gewonnen. — Eine Lösung von (1 Mol.) Asparaginsäure in Natron vermag 1 Molekül Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER).

$C_4H_7NO_4.HCl$. Zerfliefsliche, rhombische Prismen (PASTEUR; DESSAIGNES). — $(C_4H_7NO_4)_2.H_2SO_4$. — $Na.C_4H_6NO_4 + H_2O$. Nadelförmige, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei $12,2^0$ 89,194 Thle. (P.). — $Ca.C_4H_5NO_4 + 4H_2O$. Prismen, verlieren durch CO_2 die Hälfte des Kalkes (D.). — $Ba.C_4H_5NO_4 + 3H_2O$. — $Ba(C_4H_6NO_4)_2 + 4H_2O$. — $Hg.C_4H_5N_2O_4$. — $Pb(C_4H_6NO_4)_2$ (BOUTRON, PELOUZE, *A.* 6, 82). — $Pb.C_4H_5NO_4$ (P.). — $Cu.C_4H_5NO_4 + 4^1/_2H_2O$. Hellblaue Nadeln (RITTHAUSEN), löst sich in 2870 Thln. kaltem und in 234 Thln. kochendem Wasser, ziemlich leicht in kochender verd. Essigsäure (HOFMEISTER). — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. — $Ag.C_4H_6NO_4$.

Monäthylester $C_2H_5.C_4H_6NO_4$ (?) *Bildung.* Aus dem sauren Silbersalz und $C_2H_5.J$. (SCHAAL, *A.* 157, 25). — Krystalle.

Beim Erhitzen von Asparagin (resp. Asparaginsäure) im Salzsäurestrome auf 120—140° und zuletzt bis auf 200° erhielt SCHAAL einen in Wasser schwer löslichen Körper $C_{16}H_{14}N_4O_9$ ($= 4C_4H_7NO_4 - 7H_2O$) und einen in Wasser unlöslichen Körper $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 6H_2O$ ($= 8C_4H_7NO_4 - 15H_2O$). Beide lösen sich leicht in Ammoniak und gehen beim Kochen mit Baryt in Asparaginsäure über. GUARESCHI (*J.* 1876, 777) erhielt, bei gleicher Behandlung, den in Wasser unlöslichen Körper $C_8H_8N_2O_5$, und die in Wasser löslichen Körper $C_{12}H_{17}N_3O_{10}$ und $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$.

Inaktive Asparaginsäure. *Bildung.* Das saure Ammoniaksalz der Aepfelsäure, Fumar- oder Maleïnsäure wird auf 180°—200° erhitzt und der Rückstand (s. Fumarimid) mit Salzsäure gekocht (DESSAIGNES, *C. r.* 30, 324; 31, 432. — WOLFF, A. 75, 293; PASTEUR, *A.* 82, 324). — Kleine monokline Krystalle. 1 Thl. löst sich in 208 Thln. Wasser bei 13,5°. Wird von salpetriger Säure in optisch-inaktive Aepfelsäure übergeführt.

$C_4H_7NO_4.HCl$. Monokline Krystalle (P.). — Das Natriumsalz bildet monokline Krystalle; 100 Thle. H_2O lösen bei 12,5° 83,8 Thle. desselben. — $Pb.C_4H_5NO_4$. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$.

Asparagin (Amidobernsteinsäureamid) $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$. *Vorkommen.* In sehr vielen Pflanzen, im Zellsaft gelöst, namentlich in gewissen Entwicklungszuständen. Es entsteht aus den Albuminaten und geht später wieder in diese über. Bei den Papilionaceen und Mimosen dient die Asparaginproduktion zur Fortleitung der Proteïnstoffe (PFEFFER). — Asparagin wurde beobachtet in den Spargeln (Asparagus officinalis) (VAUQUELIN, ROBIQUET), Wicken, Süfsholzwurzel, Althäawurzel, süfsen Mandeln (0,4% PORTES, *B.* 9, 1934), Runkelrüben (DUBRUNFAUT, *J. pr.* 53, 508); besonders viel in den Keimpflanzen der Papilionaceen. In destillirtem Wasser gezogene, 10—12 cm lange Lupinenkeimlinge enthielten gegen 25% der Trockensubstanz an Asaparagin (SCHULZE, UMLAUFT, Jahresb. d. Agrikulturchemie 1875, 144). *Bildung.* Aus Asparaginsäuremonoäthylester und conc. NH_3 (SCHAAL, *A.* 157, 25). — *Darstellung.* Althäawurzel oder Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica) (GORUP, *A.* 125, 291) wird mit Wasser ausgekocht, der concentrirte Auszug dialysirt (BUCHNER, *J.* 1862, 310) und die durchgegangene Flüssigkeit zur Krystalli-

sation eingedampft. — Man lässt Wicken, Erbsen, Bohnen u. s. w. (auf feuchtem Sand) keim... presst aus und verdampft den aufgekochten und filtrirten Saft (PIRIA, *A.* 68, 343).

Grofse, rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,552 (RÜDORFF, *B.* 12, 252). Dreh... in wässriger oder alkalischer Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach links, i... saurer Lösung nach rechts (PASTEUR). In salzsaurer Lösung (von 10 Volumproc.) wur... für die gelbe Natriumlinie = + 37° 27′ gefunden, für die Lösung in Wasser = — 6° 1... (CHAMPION, PELLET, *B.* 9, 724). — Verbindet sich mit Basen (wie eine einbasisch... Säure), mit Säuren und Salzen. Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren zerfä... es in NH_3 und Asparaginsäure. Salpetrige Säure erzeugt Aepfelsäure. Bei der Gährung des rohen Asparagins entsteht bernsteinsaures Ammoniak (PIRIA), ebenso bei der Gährung von reinem Asparagin mit faulem Käse (DESSAIGNES, *J.* 1850, 414). — Brom wirkt auf i... Wasser vertheiltes Asparagin heftig ein und bildet Bromoform, Di- und Tribromacetamid, CO_2, HBr, NH_4Br und eine bei 105—110° schmelzende Substanz (GUARESCHI, *J.* 1876, 7...

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirten Asparagins löst sich

bei	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Thln. Wasser	105,26	55,86	28,32	17,45	11,11	3,58	1,89

(GUARESCHI). Löst sich nicht in kaltem, absolutem Alkohol.

Quantitative Bestimmung. Man kocht die in 100 ccm Wasser gelöste Substanz (50—300 mg Asparagin enthaltend) mit 10 ccm Salzsäure 1 Stunde lang und bestimmt den gebildeten Salmiak volumetrisch im Azotometer. Man überzeugt sich vorher, ob und wie viel Gas dieselbe Lösung mit Natriumhypobromit entwickelt, vor dem Kochen mit Salzsäure (SACHSSE, *J. pr.* [2] 6, 118). Oder man zerlegt mit Salzsäure, verdunstet zur Trocken, kocht den Rückstand mit $SrCO_3$ und fällt die conc. Lösung mit Kupferacetat. Der nach 12—24 stündigem Stehen in der Kälte filtrirte Niederschlag wird durch salpetrige Säure (rauchende Salpetersäure und Wasser) zerlegt und der frei werdende Stickstoff gemessen (SACHSSE, Chemie d. Farbstoffe, 1877. S. 264).

Verbindungen: DESSAIGNES, *A.* 82, 237. — $2C_4H_8N_2O_3 + HCl$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von HCl über wasserfreies Asparagin. — $C_4H_8N_2O_3.HCl$. *Bildung.* Aus wasserhaltigem Asparagin und HCl-Gas, oder durch Lösen von Asparagin in (1 Mol.) Salzsäure und Fällen mit Weingeist.

$Ca.(C_4H_7N_2O_3)_2$. Amorph. — $Zn(C_4H_7N_2O_3)_2$ (DESSAIGNES, CHAUTARD). — $Cd(C_4H_7N_2O_3)_2$. Prismen. — $Hg.C_4H_6N_2O_3$ (?); — $C_4H_8N_2O_3 + 2HgCl_2$. — $Cu(H_7N_2O_3)_2$. Blauer Niederschlag. Entsteht beim Fällen von Asparagin mit Kupferacetat. Fast unlöslich in kaltem Wasser (PIRIA). $Ag.C_4H_7NO_3$; — $C_4H_8N_2O_3.2AgNO_3$ (D., CH.).

Asparaginähnliche Substanz $C_8H_{16}N_3O_6$ in den Wickensamen: RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 7, 374.

Anhydroasparaginsäure $C_4H_5NO_3 = \begin{matrix} CH<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}> \\ CH_2.CO_2H. \end{matrix}$ *Bildung.* Entsteht, neben Tetramethyliumjodür, wenn eine Lösung von Asparagin in Kalilauge mit Holzgeist und Jodmethyl einige Zeit in der Kälte stehen bleibt (GRIESS, *B.* 12, 2118). $C_4H_8N_2O_3 + 4CH_3J = C_4H_5NO_3 + N(CH_3)_4J + 3HJ$. — Vierseitige Blättchen (aus kochendem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem; in Alkohol weniger löslich als in Wasser, fast unlöslich in Aether. Schmilzt beim Erhitzen. Schmeckt stark sauer.

$Ba.(C_4H_4NO_3)_2 + 6H_2O$. Blättchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_4H_4NO_3$. Kleine Nadeln oder Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_4H_3NO_3$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Entsteht beim Fällen der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung.

Thiobernsteinsäure $C_4H_6S_2O_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von bernsteinsaurem Phenol mit einer Lösung von krystallisirtem Kaliumsulfhydrat in absol. Alkohol (WESELSKY, *B.* 2, 520). — Das Kaliumsalz $K_2.C_4H_4O_2S_2$ bildet mikroskopische Krystallnadeln. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen. Die freie Thiobernsteinsäure existirt nicht. Versetzt man das Kaliumsalz mit HCl, so entweicht H_2S, und die Flüssigkeit enthält Sulfosuccinyl $C_4H_4O_2S = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}>S$, das durch Aether ausgezogen werden kann. Sulfosuccinyl bildet grofsblättrige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 31°. Giebt mit Kupfervitriol sofort einen Niederschlag von CuS. —

Sulfobernsteinsäure $C_4H_6SO_7 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ (HSO_3).CH.CO_2H. \end{matrix}$ *Bildung.* Aus Bernsteinsäure und SO_3 (FEHLING, *A.* 38, 285); aus schwefelsaurem Silber und Succinylchlorid

(CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 167); bei der Oxydation von Thioäpfelsäure $C_4H_6SO_4$ mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* 129, 9). — Beim Kochen von Fumarsäure (CREDNER, *Z.* 1870, 77) oder Maleïnsäure (MESSEL, *A.* 157, 15) mit einer Lösung von Kaliumsulfit. — *Darstellung.* Man leitet SO_3 über abgekühlte Bernsteinsäure, lässt einige Stunden bei 40—50° stehen, verdünnt mit Wasser und setzt so lange $BaCO_3$ zu, bis keine Schwefelsäure mehr in Lösung ist. Dann fällt man mit Bleizucker. Bernsteinsaures Blei bleibt gelöst, das Bleisalz der Sulfosäure fällt aus (FEHLING). — Man kocht einige Stunden lang 23,2 g Maleïnsäure mit 110 ccm einer Kaliumsulfitlösung (mit 100 g K_2CO_3 und 400 ccm H_2O bereitet). Beim Verdunsten krystallisirt $K_2.C_4H_4SO_7$ (MESSEL).

Die freie Sulfobernsteinsäure ist ein Syrup, der im Exsiccator allmählich zu undeutlichen, zerfließlichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in SO_2 und Fumarsäure. Bei langem Kochen mit sehr conc. Aetzkali entstehen SO_2, Oxalsäure, Essigsäure und Sulfoessigsäure. — Dreibasische Säure.

Salze: FEHLING; MESSEL.

$(NH_4)_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$ (F.). — $K_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$; — $K_2H.C_4H_3SO_7 + 2H_2O$; — $KH_2.C_4H_3SO_7$ (F.) — $Ba_3(C_4H_3SO_7)_2$ wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb_3.(C_4H_3SO_7)_2 + 2H_2O$. Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure. — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + PbO$. Wird durch Fällen des sauren Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten (F.); — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2PbO$. Ensteht durch Fällen des neutralen NH_3-Salzes mit Bleizucker (CR.). — Unlöslich. — $Ag_3.C_4H_3SO_7$. Weißer Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Salpetersäure und daraus durch Ammoniak nicht fällbar (M.).

Isobernsteinsäure (Aethylidenbernsteinsäure) $CH_3.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Zerlegen von α-Cyanpropionsäure mit Kali (WICHELHAUS, *Z.* 1867, 247). — Aus Aethylidenchlorid $CH_3.CClCl_2$ und alkoholischem Cyankalium entsteht bei 160—180° das Nitril der gewöhnlichen Bernsteinsäure (ERLENMEYER, *Z.* 1867, 593; SIMPSON, *Z.* 1867, 673). — Aus Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ und Jodmethyl entsteht Isobernsteinsäureester. (ZÜBLIN, *B.* 12, 1112). — *Darstellung.* 50 g α-Chlorpropionsäureeter, 100 g reines Cyankalium mit 200 g Wasser werden in gelindem Sieden erhalten und häufig umgeschüttelt. Man neutralisirt genau mit Schwefelsäure, verdunstet fast zur Trockne und zieht die α-Cyanpropionsäure mit Aether aus. Letztere wird durch Kochen mit Kali zerlegt, die Lösung mit starker Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Isobernsteinsäure fällt man mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz mit H_2S (BYK, *J. pr.* [2] 1, 19). — Wendet man alkoholisches Cyankalium an, so entsteht keine Isobernsteinsäure, sondern Milchsäure und Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)_x$. (KRESTOWNIKOW, *B.* 10, 409; *Ж.* 9, 115).

Längliche Prismen, sublimirt unter 100° in Tafeln. Schmelzp.: 130°. Löst sich in 5,4 Thln. kaltem Wasser, (WICHELHAUS); in 1,5 Thln. Wasser bei 15° (RICHTER, *Z.* 1868, 452). Zerfällt bei der Destillation völlig und leicht in CO_2 und Propionsäure. Das Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag. (Unterschied von gewöhnlicher Bernsteinsänre).

Salze: BYK. — $Na_2.C_4H_4O_4 + 4H_2O$; — $NaH.C_4H_4O_4 + H_2O$. — $K_2.C_4H_4O_4 + 2H_2O$; — $KH.C_4H_4O_4$. — $Ca.C_4H_4O_4 + {}^1/_2H_2O$ (RICHTER fand $1H_2O$); — $Ba.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ (R.) — $Zn.C_4H_4O_4 + 3H_2O$ (R.). — $Pb.C_4H_4O_4 + H_2O$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser, leicht in Bleizucker. — $Ag_2.C_4H_4O_4$. Schwerer, körniger Niederschlag, der beim Schütteln mit Wasser in eine krystallinische Masse übergeht (charakteristisch) (KRESTOWNIKOW).

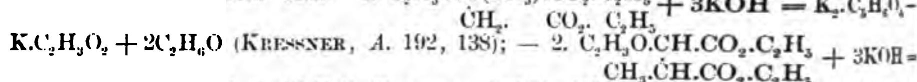
Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4$. Siedep.: 196,5° (cor.) (KRESTOWNIKOW). Spec. Gew. = 1,021 bei 22° (gegen Wasser von 15°) (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 146).

Bromisobernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Isobernsteinsäure, Wasser und Brom bei 100° (BYK). — Zerfließliche Prismen.

4. Säuren $C_5H_8O_4$.

1. **Brenzweinsäure** $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Weinsäure, Traubensäure und des Weinsteins. Aus Weinsäure (oder Traubensäure) und conc. HCl bei 180° (GEUTHER, RIEMANN, *Z.* 1869, 318). Bei der Destillation von Glycerinsäure (MOLDENHAUER, *A.* 131, 340). Bei der Reduktion von Itakonsäure, Citrakonsäure und Mesakonsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 338, *Spl.* 2, 95); beim Zerlegen von Cyanpropylen $C_3H_6(CN)_2$ mit rauchender Salzsäure (SIMPSON, *A.* 121, 161). Beim Erhitzen von Jodallyl mit 2 Mol. Cyankalium und Alkohol auf 100° und Zerlegen des Cyanids mit Kali (CLAUS, *A.* 191, 37). $C_3H_5J + 2KCN + KOH + 3H_2O = K_2.C_5H_6O_4 + KJ + 2NH_3$. — Aus β-Cyanbuttersäure und Kali (WISLICENUS, *A.* 165, 93). — Beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 73 [illegible] aubensäure (s. d.) beim Erhitzen für sich auf 170°, oder mit Salzsäure [illegible] m Kochen mit

wenig Baryt. — Beim Kochen von α- oder β-Methylacetbernsteinsäureäther $C_7H_9(C_2H_5)O$ ... mit conc. alkoholischem Kali.



1. $\underset{CH_2.\quad CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.C(CH_3).CO_2.C_2H_5} + 3KOH = K_2.C_5H_6O_4 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (KRESSNER, *A.* 192, 138); — 2. $\underset{CH_3.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5} + 3KOH = K_2C_5H_6O_4 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (CONRAD, *A.* 188, 227). — ***Darstellung.*** 400 g Weinsäure werden 15—20 Min. lang geschmolzen, dann stärker erhitzt, bis saure Dämpfe entweichen. Die geschmolzene Masse wird mit 400 g heifsem Bimsteinpulver gemengt und aus einer m... damit angefüllten Retorte, anfangs langsam (im Ganzen 8—9 Stunden lang), destillirt (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 371). Das Destillat löst man in 3—4 Vol. Wasser, filtrirt und verdunstet a... Wasserbade. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz dar und krystallisirt es aus schwachem Alkohol um. Es giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und Aether freie Brenzweinsäure (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 12, 419. — 100 Thle. Weinsäure werden in 100 Thln. heifser Essigsäure gelöst und die Lösung über freiem Feuer bis zum Syrup eingedampft. Nach einigen Tagen krystallisirt Brenzweinsäure (SACC, *Z.* 1870, 432).

Kleine sternförmig gruppirte (trikline, RAMMELSBERG, *P.* 108, 519) Prismen. Schmelzp. 112°. Spec. Gew. = 1,4105 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Zerfällt bei raschem Erhitzen oberhalb 200° völlig in Anhydrid und Wasser. Bei längerem Erwärmen auf 200—2.. entstehen daneben CO_2 und Buttersäure (CLAUS, *A.* 191, 48). Löslich in 1,5 Thln. Wasser von 20° (ARPPE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zerfällt, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Buttersäure (SEEKAMP, *A.* 133, 253). — Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenzweinsäure mit 2,4 Thln. Brom und 1 Thl. Wasser auf 130° entsteht Bromcitrakonsäureanhydrid $C_5H_3BrO_3$. Wendet man 5 Thle. Brom und 8 Thle. Wasser an, so erhält man CO_2 und $C_2H_2Br_4$.

Salze: ARPPE, *A.* 66, 79; vergl. CLAUS, *A.* 191, 41. — $(NH_4)_2.C_5H_6O_4$ (ARPPE *A.* 8.. 229). Geht selbst beim Verdunsten im Vacuum (KEKULÉ) in das saure Salz über. — $NH_4H.C_5H_6O_4$. Blätter (GEUTHER, RIEMANN; KEKULÉ; ARPPE). Krystallisirt monoklin (RAMMELSBERG *J.* 1855, 478). — $Na_2.C_5H_6O_4 + 6H_2O$ (ARPPE; HLASIWETZ, BARTH). — $NaH.C_5H_6O_4$. — $K_2.C_5H_6O_4 + H_2O$. — $KH.C_5H_6O_4$. Monoklin (RAMMELSBERG). — $Be.C_5H_6O_4$. — $Mg.C_5H_6O_4 + 3H_2O$ und $+ 6H_2O$ (rhombische Krystalle). — $Ca.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Löslich in 100 Thln. kochendem Wasser; — $Ca(H.C_5H_6O_4)_2 + 4C_5H_8O_4 + 4H_2O$. — $Ba.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Leicht löslich. — $Ba(C_5H_7O_4)_2 + H_2O$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ und $4H_2O$ (GEUTHER, RIEMANN). — $Zn.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_5H_6O_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$. — $Al(OH).C_5H_6O_4$. Niederschlag. — $Pb.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in siedendem und daraus in Prismen krystallisirend; — $Pb.C_5H_6O_4 + 2PbO$. — $Bi(OH)_2(C_5H_7O_4)$ (?). — $UrO(C_5H_6O_4)_2$ (?). — $Mn.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH)(C_5H_6O_4) + 2H_2O$. — $Ni.C_5H_6O_4 + 2H_2O$; — $Ni(C_5H_7O_4)_2 + 2C_5H_8O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Schleimiger Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Ammoniak und daraus in mikroskopischen Prismen krystallisirend.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_6O_4$. Siedep. bei 218° unter Zersetzung. Spec. G. = 1,0.. bei 18,5° (MALAGUTI, *A.* 25, 274).

Anhydrid $C_5H_6O_3$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Brenzweinsäure auf 2..° aus (1 Mol.) Brenzweinsäure und (2 Mol.) P_2S_5 (BÖTTINGER, *B.* 11, 1352). — Siedep.: 23.. (ARPPE), 244,9° (cor.) (LEBEDEW, *A.* 182, 329). Schwerlöslich in Wasser.

Imid $C_5H_6O_2.NH$. *Bildung.* Bei der Destillation von saurem brenzweinsaurem Ammoniak (ARPPE, *A.* 87, 230, vgl. BIFFI *A.* 91, 105). — Rhombische, sechsseitige Tafeln. Löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, Aether. Schmelzp. 66°. Siedet nicht unzersetzt über 280°.

Nitril (Propylencyanid) $C_3H_6H_2{=}CH_3.CH(CN).CH_2(CN)$. *Bildung.* Aus Brompropylen $C_3H_6.Br_2$ und alkoholischem Cyankalium bei 150°. (SIMPSON, *A.* 121, 160); aus Chlorallyl und alkoholischem Cyankalium, in der Kälte, neben anderen Produkten, (PINNER, *B.* 12, 2053). — Siedep.: 255—263° (cor.) (LEBEDEW, *A.* 182, 327); 252—254°. (PINNER). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 12° (P.) Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Substitutionsprodukte. Dieselben entstehen durch Anlagerung von Haloïden oder Haloïdsäuren an Ita-, Citri- und Mesakonsäure $C_5H_6O_4$. Sie werden deshalb als Ita-, Citra-Mesachlorbrenzweinsäure u. s. w. unterschieden, je nach ihrer Abstammung.

Itachlorbrenzweinsäure $C_5H_7ClO_4$. *Bildung.* Itakonsäure wird mit dem doppelten Gewicht sehr conc. Salzsäure 3 Stunden lang auf 130° erhitzt (SWARTS, *Z.* 1866, 721). — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 140—145°. Siedet nicht unzersetzt bei 225—235°. Geht beim Erhitzen im trocknen Luftstrome auf 150° in das Anhydrid über. Beim Kochen

it Kali, Kalk, Baryt (oder blos mit Wasser) entsteht Parakonsäure $C_5H_6O_4$, die aber fort in Itamalsäure $C_5H_8O_5$ übergeht. Ammoniak spaltet die Itachlorbrenzweinsäure HCl und Mesakonsäure $C_5H_6O_4$. Silberoxyd erzeugt Parakonsäure $C_5H_6O_4$.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_5ClO_4$. Siedet bei 250—252° unter Entwickelung von etwas alzsäure.

Mesa- oder Citrachlorbrenzweinsäure $C_5H_7ClO_4$. *Bildung.* Mesakonsäure verindet sich mit (20 Thl. bei 0° gesättigter) HCl bei 140° zu $C_5H_7ClO_4$. (FITTIG, *A.* 188, 1; SWARTS, *Z.* 1866, 724). Dieselbe Säure entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und rauch. alzsäure, in der Kälte. — Tafelförmige oder blättrige Krystalle. Schmelzp.: 129°. Zerfällt eim Kochen mit Wasser in HCl und Mesakonsäure, durch Kochen mit Alkalien in $HCl.CO_2$ und Methakrylsäure $C_4H_6O_2(= C_5H_7ClO_4 - CO_2 - HCl)$.

Itadichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$. Krystalle (SWARTS, *Z.* 1865, 55).

Citradichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$. *Bildung.* Eine Lösung dieser Säure entsteht eim Sättigen von wässriger Citrakonsäure mit Chlor, an der Sonne (SWARTS, *J.* 1873, 582). — eht beim Erwärmen mit Wasser in Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ über. Zerfällt bei der estillation in HCl und Chlorcitrakonsäureanhydrid. Beim Kochen des Natriumsalzes itt Spaltung in CO_2,HCl und Chlormethakrylsäure ein.

Itabrombrenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und bei 0° geittigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, *A.* 188, 73), oder bei 160° (SWARTS, . 1866, 722). — Kleine monokline Krystalle. Schmelzp.: 137°, siedet gegen 250° unter ersetzung. Zerfällt bei Kochen mit Soda oder $CaCO_3$ rasch in HBr, Itakonsäure und tamalsäure. Dieselbe Zersetzung erfolgt bei 6—7stündigem Kochen der Säure mit Vasser. — Leicht löslich in heissem Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus der Säure und Alkohol bei 110°. eim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl entsteht Itachlorbrenzeinsäureester. (SWARTS). — Siedet bei 270—275° unter theilweiser Zersetzung.

Citrabrombrenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$. *Bildung.* 1 Vol. Citrakonsäureanhydrid leibt 4 Tage lang mit 1—1½ Vol. HBr (bei 0° gesättigt) in der Kälte stehen. Bildet ich auch aus Mesakonsäure und rauch. HBr bei 140° (FITTIG, *A.* 188, 77). — Grosse onokline Krystalle. Schmelzp.: 148°. Zersetzt sich wenig Grade darüber. Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Soda in HBr,CO_2 und Methakrylsäure. — Das Silbersalz, mit Vasser auf 130° erhitzt, zerfällt in $AgBr,CO_2$ und Allylen, das die ammoniakalische Kupferchlorürlösung fällt. (BOURGOIN, *Bl.* 28, 459).

Itadibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$. *Darstellung.* Man übergiefst 200 g. Itakoniure mit 200—250 ccm. Wasser und giebt 250 g. Brom hinzu (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 339).
Krystallkrusten. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser. — erfällt bei der Destillation in HBr und Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$ (SWARTS, *J.* 873, 584). Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt. Beim Kochen it überschüssiger Soda entsteht Akonsäure $C_5H_4O_4$. — Itadibrombrenzweinsäure giebt, um Unterschiede von der Citra- und Mesasäure, leicht beide Bromatome ab. Beim Kochen mit Silberoxyd entsteht Itaweinsäure $C_5H_8O_6$ (KEKULÉ). Beim Erhitzen mit KJ bilden sich KBr, Jod und Itakonsäure (SWARTS, *Z.* 1865, 54).

Citradibrombrenzweinsäure, $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CBr_2CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Citrakonsäure und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 96). — *Darstellung.* Man vermengt 4 Thle. Citrakonsäure mit —5 Thln. Wasser und 5 Thln. Brom (KRUSEMARK, FITTIG, *A.* 206, 2). — Blumenkohlartige, undeutlich krystallinische Massen. Schmilzt bei langsamem Erhitzen, unter Zersetzung bei 93—194°, bei raschem Erhitzen bei 204° (K., F.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol nd Aether. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 13° 57,04 Thle. Säure (FITTIG, . 188, 86). — Zersetzt sich bei der Destillation in HBr, H_2O und Bromcitrakonsäureanhydrid. — Zerfällt beim Kochen mit 5 Thln. Wasser oder mit (2 Mol.) Sodalösung in HBr, CO_2, Brommethakrylsäure und Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG; vrgl. FRIEDRICH, . 203, 356). — $Ca.C_5H_4Br_2O_4$. Krystallpulver; ist, einmal gefällt, wenig löslich in Wasser.

Das **Anhydrid** $C_5H_4Br_2O_3$ entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und Brom. Es zerällt beim Erhitzen in HBr und Bromcitrakonsäureanhydrid (KEKULÉ).

Mesadibrombrenzweinsäure $\begin{matrix} CH_3.CBr.CO_2H \\ CHBr.CO_2H. \end{matrix}$ Mesakonsäure verbindet sich mit Brom schwerer als Citrakonsäure und erst beim Erwärmen (KEK 102). —

Warzen. Schmelzp.: 170°; 100 Thl. der wässrigen Lösung halten bei 13° 24,11 Thl. S... (FITTIG, *A.* 188, 86). Zerfällt beim Kochen mit 5 Thln. Wasser in Bromcitrakonsäureanh... (und Wasser); daneben entstehen etwas HBr und Propionaldehyd; beim Kochen ... (2 Mol.) Sodalösung entstehen Brommethakrylsäure, Isobrommethakrylsäure CO_2, HBr ... etwas Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG).

Tribrombrenzweinsäure $C_5H_5Br_3O_4$. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mi... oder 2 Mol. Brom (mit oder ohne Zusatz von Wasser) auf 120° entstehen Bromcitrakonsäureanhydrid und Pentabrommethylacetat, neben einigen anderen Körpern. ... lässt sich daher annehmen, dass zunächst eine Dibrombrenzweinsäure entsteht, ... aber, nach Art der Citra- und Mesasäure, in HBr und Bromcitrakonsäureanhydrid ... spalten wird. Erst bei Anwendung von 3—5 Mol. Brom (unter Zusatz von Wasser) ent... ein Substitutionsprodukt: Tribrombrenzweinsäure (LAGERMARCK, *Z.* 1870, 299). — He... gonale Prismen. Sublimirt oberhalb 240° ohne zu schmelzen.

$Ag_2.C_5H_3Br_3O_4$. Niederschlag unlöslich in Wasser.

Itajodbrenzweinsäure $C_5H_7JO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und 1 Mol. HJ ... 150°. Bei überschüssigem HJ entsteht Brenzweinsäure. — Warzen. Schmelzp.: ... (SWARTS, *Z.* 1866, 722).

Brenzweinsulfonsäure $C_5H_8SO_7$. *Bildung.* Ita-, Citra- und Mesakonsäure ... binden sich, bei mehrstündigem Kochen, direkt mit neutralem Kaliumsulfit und lie... wie es scheint, eine und dieselbe Brenzweinsulfonsäure (WIELAND, *A.* 157, 34). — Di... freie Säure krystallisirt schwer und löst sich sehr leicht in Wasser. Dreibasisch. Gie... beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali eine Säure $C_5H_8O_5$ (Itamalsäure?).

$Ca_3.(C_5H_5SO_7)_2 + 7H_2O$. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiße... unlöslich in Alkohol. Hält bei 160° 1 Mol. H_2O zurück, das bei 180° entweicht.

2. **Normale Brenzweinsäure** (Glutarsäure). $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Zerlegen von normalem Propylencyanid mit Salzsäure (REBOUL. *A. ch.* [5] 14, ...; MARKOWNIKOW *A.* 182 341). — Aus Glutansäure $C_5H_6O_5$ und HJ bei 120°. (DITTMAR, *J. pr.* [2] 5, 338). — Aus Acetglutarsäureester $C_7H_8(C_2H_5)_2O_5$ und conc. alkoholischem Kali (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128). — *Darstellung.* Man erhitzt 3—4 Stunden lang auf 100° 1 Vol. normales $C_3H_6.Cy_2$ mit $1^1/_2$ Vol. rauchender Salzsäure, verdunstet im Wasserbade und zieht die Säure mit absol. Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird, nach Zusatz von Baryt, abdestillirt. (REBOUL).

Grofse, monokline Prismen. Schmelzpunkt 97,5°. Siedet fast unzersetzt bei 302—304° (MARKOWNIKOW). Sehr leicht löslich in Wasser, Akohol, Aether. 1 Thl. Säure löst sich in 1,20 Thl. Wasser von 14° (R.) — $(NH_4)_2.C_5H_6O_4$ (R.); — $NH_4.H.C_5H_6O_4$. Orthorhombische Krystalle (R.). — $Na_2.C_5H_6O_4 + ^1/_2H_2O$. (über H_2SO_4 getrocknet); — $NaH.C_5H_6O_4 \cdot 2H_2O$ (R.). — $K_2.C_5H_6O_4 + H_2O$; — $KH.C_5H_6O_4$ (R.). — $Mg.C_5H_6O_4 + 3H_2O$ (R.). — $Ca.C_5H_6O_4 \cdot 4H_2O$. Löslich in 1,7 Thln. Wasser von 16°. (R.). — $Ba.C_5H_6O_4 + 5H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $Zn.C_5H_6O_4$. Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 102 Thln. Wasser von 18°. Die kaltgesättigte Lösung giebt beim Erhitzen einen körnigen Niederschlag, aus charakteristischen mikroskopischen Tafeln bestehend (MARKOWNIKOW). — $Pb.C_5H_6O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (R.). — $Cu.C_5H_6O_4 + ^1/_2H_2O$ (R.). — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_6O_4$. Siedep.: 236,5—237° (cor.); spec. Gew. = 1,025 bei 21° (R...

Aethylbrenzweinsäure $C_2H_5.H.C_5H_6O_4$. — *Bildung.* Aus dem Anhydrid und abs. Alkohol in der Kälte (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283). — Dicker Syrup, in Wasser unlöslich. Das Barytumsalz ist amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Chlorid $C_5H_6O_2.Cl_2$. Siedep.: 216—218° (REBOUL).

Anhydrid $C_5H_6O_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Chloracetyl oder durch längeres Erhitzen der Säure (MARKOWNIKOW *Ж.* 9, 283). — *Darstellung.* Man digerirt brenzweinsaures Silber mit einer ätherischen Lösung von Chloracetyl, verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand. Das bei 250—287° Uebergehende wird wiederholt aus heifsem Aether krystallisirt. — Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Aether. Schmelzp.: 56—57°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 282—287°.

Dibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 7,2 g. Brenzweinsäure, 18 g. Brom und 15 ccm Wasser auf 100°. (REBOUL, BOURGOIN. *Bl.* 27, 34...). Daneben entstehen CO_2, Dibrombernsteinsäure und Tetrabromäthan (Schmelzp.: 54—55°). Erhitzt man das Gemenge auf 120°, so bilden sich nur Dibrombernsteinsäure und CO_2. Dibrombrenzweinsäure schmilzt bei 101—102°.

Glutaminsäure (Amidobrenzweinsäure). $C_5H_9NO_4 = C_5H_7(NH_2)O_4$. *Vorkommen*

m Runkelrübensaft als eine Amidverbindung, welche erst beim Kochen mit Salzsäure reie Glutaminsäure liefert (SCHULZE, *B.* 10, 85). Daher auch in Runkelrübenmelasse SCHEIBLER, *B.* 2, 296). In gleicher Verbindungsform in den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 20, 391) und in Wickenkeimlingen (GORUP, *B.* 10, 780).

Bildung. Beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verd. Schwefelsäure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 93 und 286). Beim Kochen von Caseïn mit Salzsäure und Zinnchlorür aber nicht mit Schwefelsäure) (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 157). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Mucedin (den in Alkohol von 82% löslichen Bestandtheil des Roggenbrotes RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 288) mit 3 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser 20—24 Stunden lang am Kühler. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und auf $^2/_3$ eingedampft. Den gelösten Kalk entfernt man durch Oxalsäure, die überschüssige Oxalsäure durch $PbCO_3$ und das Blei endlich durch H_2S. Beim Eindampfen krystallsirt erst Tyrosin, dann Glutaminsäure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 286; 1868, 528) Ausbeute: 25—30% (RITTHAUSEN, KREUSLER *J. pr.* [2] 3, 314). — 500 g. fettfreies Caseïn werden mit $1^1/_2$ Liter reiner (gewöhnlicher) Salzsäure übergossen, dazu 375 g. krystallisirtes Zinnchlorür gegeben und das Gemenge 3 Tage lang am Kühler gekocht. Hierauf wird das 10fache Vol. Wasser hinzugefügt, das Zinn durch H_2S ausgefällt und das Filtrat zum Syrup im Wasserbade verdunstet. Die nach 2 Tagen abgeschiedenen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure werden abgesogen (HLASIWETZ, HABERMANN). Ausbeute: bis zu 29%.

Teträedrische Krystalle (Rhombenoktaëder). 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser von 16°; in 302 Thln. 32procent. und in 1500 Thln. 80procent. Alkohol. Die salpetersaure Lösung dreht rechts $[\alpha]_D = +34,7°$. Schmelzp.: 192° (SCHULZE, BARBIERI) Reducirt nicht die alkalische Kupferlösung (HOFMEISTER, *A.* 189, 14). Wird von salpetriger Säure in Oxyglutarsäure $C_5H_8O_5$ übergeführt.

$HCl.C_5H_9NO_4$ (bei 100). Trikline Tafeln. Sehr schwer lösich in kalter conc. Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN). — $HBr.C_5H_9NO_4$. Rhombische Krystalle.

Salze: HABERMANN, *A.* 179, 248. — $(NH_4)_2.C_5H_7NO_4$. Geht beim Trocknen bei 110—115° in $NH_4.C_5H_8NO_4$ über. — $Na.C_5H_8NO_4$. — $Ca(C_5H_8NO_4)_2$ (bei 120°). — $Ba.(C_5H_8NO_4)_2$. Emailartig (REBOUL); — $Ba.C_5H_7NO_4 + 6H_2O$. *Darstellung.* Kaltgesättigte Glutaminlösung wird mit (1 Mol) Barytwasser versetzt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Wawellitartige Nadelgruppen (charakt.). — $Cu.C_5H_7NO_4 + 2^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Eine siedende Lösung der Säure wird mit $Cu(HO)_2$ gesättigt. — Blaue Krystalle. Löslich in 3400 Thln. kaltem und 400 Thln. kochendem Wasser (HOFMEISTER). Eine alkalische Glutaminlösung löst $^1/_2$ Mol. CuO. — $Ag_2.C_5H_7NO_4$ (bei 100°) sandiger Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_8NO_4$. *Darstellung.* Aus der Säure, Alkohol und Salzsäure und Zerlegen der gebildeten salzsauren Verbindung mit Silberoxyd (HABERMANN). — Krystallschuppen. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist von 50—60%. Ziemlich schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol. Unlöslich in Aether. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150° Glutimid.

Glutimid $C_5H_8N_2O_2 = C_3H_5(NH_2).\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *Bildung.* Bei 4- bis 5stündigem Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 185—195°; aus dem Ester und alkohol. Ammoniak bei 140—150° (HABERMANN). — Schiefprismatische Nadeln. 100 Thl. der wässrigen Lösung halten bei 15,5° — 8,68 Thl. und bei 18° — 9,1 Thl. Glutimid. — $HCl.C_5H_8N_2O_2$, Nadeln. — $Ag.C_5H_7N_2O_2$. Krystallkörner.

Glutiminsäure $C_5H_7NO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Glutiminsäure, beim Kochen von Albumin mit Barythydrat (SCHÜTZENBERGER, *B.* 8, 643). — Prismen. Schmelzp.: 180°. Löslich in Wasser. Einbasische Säure.

3. **β-Isobrenzweinsäure** (Dimethylmalonsäure). $(CH_3)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Cyanisobuttersäure und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336). — Vierseitige Prismen. Sublimirt gegen 120° in Nadeln. Bei 170° tritt Schmelzung und Zersetzung in CO_2 und Isobuttersäure ein. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, aber doch schwerer als die isomeren Säuren. Oxydationsmittel wirken nur schwach ein.

$Zn.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. Warzen. Löst sich in 106 Thln. kaltem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_4 + ^1/_2H_2O$. Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in Schuppen. $Ag_2.C_5H_6O_4$. Kleine Nadeln, unlöslich in Wasser.

4. **α-Isobrenzweinsäure** (Aethylmalonsäure). $CH_3.CH_2.CH.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Cyanbuttersäureester mit Kali. (WISLICENUS, URECH, *A.* 165, 93; TUPOLEW, *A.* 171, 243; MARKOWNIKOW, *A.* 182, 329). — Die kalische Lösung der Säure wird mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die freie Säure neutralisirt man mit $CuCO_3$ und zerlegt das uml Kupfersalz mit H_2S.

(WISLICENUS, URECH). — Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht Aethylmalonsäureester (CONRAD, *A.* 204, 134).

Federartige Aggregate; bei langsamer Krystallisation entstehen lange, rhombische Prismen. Schmelzp.: 111,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° völlig in CO_2 und Buttersäure. Die wässrige Lösung zersetzt sich gleichfalls beim Eindampfen, namentlich bei Gegenwart von Säuren.

$CaC_5H_6O_4 + H_2O$. Ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem (TUPOLEW). — $Ba.C_5H_6O_4$ (bei 100°). Leicht löslich in Wasser. — $Zn.C_5H_6O_4 + 2^1/_2H_2O$ (MARKOWNIKOW). Krystallpulver, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (charakt.). Löslich in 45 Thln. Wasser. — $Pb.C_5H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. Blaugrüne Tafeln (WISLICENUS, URECH); leichter löslich in Wasser als das Cu-Salz der gewöhnlichen Brenzweinsäure. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Niederschlag. — Die α-isobrenzweinsauren Alkalien geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Brenzweinsäure).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_6O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und $C_2H_5.J$. (MARKOWNIKOW). — Siedep.: 199—201° (M.); 207°; spec. Gew. = 1,008 bei 18° (gegen Wasser von 15°) (CONRAD). Beim Erhitzen im Rohr auf 350° wird Buttersäureester gebildet, neben Aldehyd, freier Buttersäure u. s. w. Mit Natriumalkoholat entsteht die Natriumverbindung $CNa(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. (CONRAD).

Bromisobrenzweinsäure $CH_3.CHBr.CH(CO_2H)_2$(?). *Bildung.* Aus Crotakonsäure $C_5H_6O_4$ und rauchender Bromwasserstoffsäure (CLAUS, *A.* 191, 79). — Nadeln. Schmelzp.: 141°.

5. Säuren $C_6H_{10}O_4$.

1. **Adipinsäure** $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ oder von Fetten (Schweinefett, Cocosnussöl u. s. w.) mit Salpetersäure. Aus den Fetten entsteht zunächst Sebacinsäure, welche durch mehr Salpetersäure in Adipinsäure übergeht (LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 166; BROMEIS, *A.* 35, 105; MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 84). Aus Schleimsäure (CRUM-BROWN, *A.* 125, 19) oder Zuckersäure (de la MOTTE *B.* 12, 1572) mit HJ und Phosphor bei 140°. — Aus Mukonsäure $C_6H_6O_4$ und Natriumamalgam (MARQUARDT, *B.* 2, 385). Aus β-Iodpropionsäure und Silber bei 100—160° (WISLICENUS, *A.* 149, 221). Bei der Oxydation von Campherphoron oder Isophoron mit Chromsäuregemisch (KACHLER, *A.* 164, 82). — *Darstellung.* Man kocht Sebacinsäure mit Salpetersäure, bis ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch entstanden ist. Dann verjagt man die Salpetersäure und krystallisirt die Adipinsäure aus Wasser um. Man schmilzt sie, pulverisirt und übergießt sie mit Aether, wobei sie sich löst, mit Hinterlassung von etwas Bernsteinsäure (ARPPE, *Z.* 1865, 300). —

Blätter oder platte Nadeln, Schmelzp.: 148—149°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. 100 Thl. Wasser von 18° lösen 7,73 Thl. (nicht völlig gereinigter) Säure (WIRZ, *A.* 104, 276).

Salze: ARPPE. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in charakteristischen, monoklinen Krystallen. Beim Erhitzen auf 120—150° entstehen ein bei 160—165° schmelzender krystallisirender Körper (Adipinimid?). — $Na_2.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. — $K_2.C_6H_8O_4 + K.C_6H_9O_4$. — $Ca.C_6H_8O_4 + H_2O$. — $Ba.C_6H_8O_4$. Krystallpulver. — $Cd.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. — $Pb.C_6H_8O_4$. Pulverig, unlöslich. — Das Eisenoxydsalz ist ein braunrother, flockiger Niederschlag. — $Cu.C_6H_8O_4$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Unlösliches Pulver.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_8O_4$. Siedet unzersetzt bei 245°. (ARPPE).

Monobromadipinsäure $C_6H_9BrO_4$. *Bildung.* Aus Adipinsäure und (2 At.) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 250). — Fest. Wird durch Wasser theilweise zersetzt. Geht beim Kochen mit Alkalien in Adipomalsäure $C_6H_{10}O_5$ über.

Dibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$. *Bildung.* Aus Adipinsäure und (4 At.) Brom bei 160°. (GAL, GAY-LUSSAC). — Pulvrige Masse. Löst sich leicht, aber unter Zersetzung, in Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht Adipoweinsäure.

Eine isomere **Dibromadipinsäure** entsteht, neben Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$, beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine heisse, wässrige Lösung von Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$. (LIMPRICHT, *A.* 165, 265). Erst krystallisirt die Bromhydromukonsäure, dann die Dibromadipinsäure. — Nadeln. Schmelzp.: 115—122°. Zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100°. Geht beim Behandeln mit Silberoxyd oder Baryt in Dioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_6$ über.

Eine dritte **Dibromadipinsäure** bildet sich beim Behandeln einer warmen Lösung von Hydromukonsäure in Eisessig mit (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 272; vergl.

ADOR, *B.* 4, 627). — Kleine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser, weniger in kaltem. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—190°. Beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht Mukonsäure $C_6H_6O_4$. Von Natriumamalgam wird sie in Hydromukonsäure übergeführt.

Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Hydromukonsäurelösung mit überschüssigem Brom (LIMPRICHT). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 177—180°. Geht beim Kochen mit Baryt in Trioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_7$ über.

Tetrabromadipinsäure $C_6H_6Br_4O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydromukonsäure mit (3 Mol.) Brom und Wasser auf 100°, im Rohr (LIMPRICHT). — Krystalle. Schmilzt bei 210—211° unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die obigen Bromadipinsäuren entstehen aus Hydromukonsäure, welche durch Wasserstoffanlagerung in Adipinsäure übergeht.

2. **Methyläthylmalonsäure** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht durch abwechselndes Behandeln von Malonsäureester mit Natrium, Jodäthyl und Jodmethyl. (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 146). — Prismen. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$.

$Ag_2.C_6H_8O_4$. In Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 207—208°. Spec. Gew. = 0,994 bei 15°.

3. **Isopropylmalonsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und Isopropyljodür. $Na.CH(CO_2C_2H_5)_2 + C_3H_7J = C_3H_7.CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaJ$. (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 144). — Prismen. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 150° in CO_2 und Isopropylessigsäure $C_5H_{10}O_2$.

$Ag_2.C_6H_8O_4$. Krystallpulver unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 213—214°. Spec. Gew. = 0,997 bei 20° (gegen Wasser von 15°).

4. **Symmetrische Dimethylbernsteinsäure** $\begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\CH_3.\dot{C}H.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Aus α-Brompropionsäure und Silberstaub bei 150—160° (WISLICENUS, *B.* 2, 720); beim Kochen von α-β-Dimethylacetbernsteinsäureester mit conc. alkoholischem Kali (HARDTMUTH, *A.* 192, 143). — Krystalle. Schmelzp.: 165—167°. (HARDTMUTH).

$Pb.C_6H_8O_4$. Flockiger Niederschlag. (WISLICENUS). — $Ag_2.C_6H_8O_4$ (HARDTMUTH).

Dichlordimethylbernsteinsäure $\begin{matrix}CH_3.CCl.CO_2H\\CH_3.\dot{C}Cl.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Aus α-Dichlorpropionsäure mit molekularem Silber. (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 1503). — Grosse, quadratische Krystalle. Schmelzp.: 185°. Geht durch Natriumamalgam in die syrupförmige Säure $C_6H_{10}O_4$ über.

5. **Aethylbernsteinsäure** $\begin{matrix}C_2H_5.CH.CO_2H\\\dot{C}H_2.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Aethylacetbernsteinsäureester $C_8H_{10}(C_2H_5)_2O_5$ mit conc. alkoholischem Kali (HUGGENBERG, *A.* 192, 148). — Feine Prismen. Schmelzp.: 98°. Aufserordentlich leicht löslich in Wasser, Weingeist und auch in Aether.

$Ca.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Prismen. — $Ba.C_6H_8O_4$. Gummi. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol pulvrig gefällt. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Pulver.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_8O_4$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen conc. Schwefelsäure. — Siedep.: 222—225°.

6. **α-Methylglutarsäure** $\begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\\dot{C}H_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Aus α-Methylacetglutarsäureester $C_8H_{10}(C_2H_5)_2O_5$ und conc. alkoholischem Kali. (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 190, 134). — Krystalle. Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

$Ag_2.C_6H_8O_4$. Amorph, in Wasser unlöslich. — Das Zinksalz ist zähe, amorph.

7. **Paradipinsäure.** *Bildung.* Aus Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (Zersetzungsprodukt des hydrakrylsauren Natriums) und conc. HJ bei 170° (WISLICENUS, *A.* 174, 295). — Syrup. — $Zn.C_6H_8O_4 + 3H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Klebrig-flockiger Niederschlag.

Derivate unbekannter Abstammung. **Aldehyd** $C_7H_{10}O_2$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Zinkspänen bei 100° (RIBAN, *Bl.* 18, 63). — Oel. Siedep.: 220°, oder bei 140—160° bei 20 mm. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten zu krystallinischen Verbindungen.

6. Säuren $C_7H_{12}O_4$.

1. **Pimelinsäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (HLASIWETZ, GRABOWSKY, *A.* 145, 207). — *Darstellung.* Je 15—20 g Camphersäure werden mit der dreifachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis Wasserstoffentwicklung eintritt. Dann mässigt man das Feuer und erhitzt bis der kleinblasige, graue Schaum sich zu bräunen beginnt und grossblasig, flaumig wird. Man übersättigt die Schmelze mit H_2SO_4, lässt stehen, filtrirt vom Harze ab und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser gekocht, um flüchtige Fettsäuren zu entfernen. Dann neutralisirt man mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht auf, wodurch das Calciumsalz körnig krystallinisch ausfällt (KACHLER, *A.* 169, 168).

Trikline Krystallkrusten. Schmelzp.: 114°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Buttersäure.

$(NH_4)_2.C_7H_{10}O_4$. — Aethylaminsalz $(NH_3.C_2H_5)_2.C_7H_{12}O_4$. Syrupöse Masse (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170). — $Na_2.C_7H_{10}O_4$ (bei 130°). — $Mg.C_7H_{10}O_4$ (bei 180°). — $Ca.C_7H_{10}O_4$ (bei 130°). Krystallpulver. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 9° 0,465 Thle. und bei Siedehitze 0,245 Thle. Salz (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 734). — $Ba.C_7H_{10}O_4$ (bei 200°.) Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_{10}O_4$ (bei 160°). Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_7H_{10}O_4$. Siedep.: 236—240° (KACHLER).

Chlorid $C_7H_{10}O_2.Cl_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 210° (K.).

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *Bildung.* Bei der Destillation der Säure (KACHLER). — Flüssig. Siedep.: 245—250°.

Es gelingt nicht ein Bromsubstitutionsprodukt der Pimelinsäure darzustellen (K.)

Sulfopimelinsäure (?) $C_7H_{12}SO_7$. *Bildung.* Aus Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (KACHLER, *A.* 169, 181). — Krystalle, sehr löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_7H_9SO_7)_2$ (bei 130°), amorph, gummiartig.

2. α-**Pimelinsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Suberon $C_7H_{12}O$ (aus Korksäure $C_8H_{14}O_4$ und Kalk) mit conc. Salpetersäure (SCHORLEMMER, DALE, *A.* 199, 147); aus Furonsäure $C_7H_8O_5$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 200° (BAEYER, *B.* 10, 1358).

Lange feine Nadeln (aus Benzol) oder große, dünne rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. 1 Thl. löst sich in 24 Thln. Wasser von 20°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Benzol. Sublimirt unzersetzt. —

Salze: DALE, SCHORLEMMER. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Löslicher in kaltem, als in heißem Wasser. Die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Kochen einen körnig-flockigen Niederschlag aus (charakt.). — $Ba.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Tafeln, sehr löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

3. **Diäthylmalonsäure** $C(C_2H_5)_2.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäureester mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Jodäthyl (CONRAD, *A.* 204, 138).

Prismen. Schmelzp.: 121°. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 65 Thle. Säure; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 170—180° in CO_2 und Diäthylessigsäure. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Wird aus der conc. Lösung des Ammoniaksalzes durch $CaCl_2$, beim Erwärmen, krystallinisch gefällt. — Auch das Zinksalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2.C_7H_{10}O_4$. Flüssig. Siedep.: 223°. Spec. Gew. = 0,990 bei 16° (gegen Wasser von 15°).

4. **Isopimelinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Amylenbromid mit KCy, Aetzkali und Alkohol (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 733). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Krystallpulver. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 1° 0,334 Thle., bei 19° 0,401 Thle., bei Siedehitze 0,308 Thle. Salz. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser.

5. **Isobutylmalonsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ entsteht aus Natriummalonsäureester und Isobutyljodid (CONRAD,

BISCHOFF, *B.* 13, 600). Der Ester siedet bei 225°; spec. Gew. = 0,983 bei 15°. — Beim Behandeln mit Chlor liefert er den Chlorisobutylmalonsäureester $C_{11}H_{19}ClO_4$ = $C_4H_9.CCl.(CO_2.C_2H_5)_2$. Siedep.: 245°. Spec. Gew. 1,094 bei 15°. Wird von Alkalien in Isobutyloxymalonsäure $C_7H_{12}O_5$ übergeführt.

7. Säuren $C_8H_{14}O_4$.

1. **Korksäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork (Quercus suber) (BRUGNATELLI), Oelsäure (LAURENT, *A.* 28, 238), Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 35, 89) Leinöl (SACC, *A.* 51, 226), Ricinusöl (TILLEY, *A.* 39, 166). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Ricinusöl (Wallrath, Oelsäure, Leinöl) mit (2 Thln.) allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), in einer geräumigen Retorte, kocht 2 Tage lang, gießt die saure Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise. Die sauren Flüssigkeiten werden vom beigemengten, nicht flüchtigen, Oele getrennt, verdunstet und der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Man krystallisirt ihn aus heissem Wasser um, schmilzt die erhaltenen Krystalle, pulvert sie und schüttelt sie wiederholt mit kleinen Mengen Aether, bis der Rückstand aus Wasser in Nadeln krystallisirt und also reine Korksäure ist. Die ätherischen Auszüge werden abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zunächst schießt Azelaïnsäure an. Verdunstet man jeden ätherischen Auszug für sich, so bemerkt man, dass die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Oel enthalten, das man beseitigt. Dann folgen Auszüge, nur aus Azelaïnsäure bestehend, hierauf Gemenge dieser Säure mit Korksäure. Die letzten ätherischen Auszüge enthalten nur Korksäure (ARPPE, *A.* 120, 288; *A.* 124, 89). Ausbeute: 100 Thle. Ricinusöl geben 4 Thle. Korksäure und 3,3 Thle. Azelaïnsäure (DALE, *A.* 132, 244). GROTE (*A.* 130, 208) lässt das Ricinusöl in die Salpetersäure fließen, wodurch eine stürmische Reaktion leichter vermieden wird. Die HNO_3 wird abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Lösen in Ammoniak partiell mit $CaCl_2$ gefällt. Die ersten Niederschläge halten reine Azelaïnsäure, die letzten reine Korksäure. Aus einer heißen, wässrigen Lösung beider Säuren krystallisirt zuerst Azelaïnsäure aus, bei weiterem Erkalten folgen dann die Körner der Korksäure. (Vergl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 145).

Zollange Nadeln (aus Wasser) oder unregelmäßige Tafeln. Schmelzp.: 140°. Sublimirt bei 150—160°, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Destillirt unzersetzt, ohne Anhydridbildung, gegen 300° (GANTTER, HELL, *B.* 13, 1166). Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Hexan C_6H_{14} und beim Destilliren mit Kalk in CO_2,H_2O und Suberon $C_7H_{12}O$. — 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 0,142 Thle. Säure (GANTTER, HELL). Schwerlöslich in Aether.

Salze: ARPPE; GANTTER, HELL, *B.* 13, 1166. — $(NH_4)_2.C_8H_{12}O_4$. Quadratische Tafeln. Verliert beim Erwärmen Ammoniak und schmilzt dann bei 120°. Bei stärkerem Erhitzen entsteht Suberaminsäure (A.). — Verliert bei 110° allmählich alles Ammoniak. 100 Thle. H_2O lösen bei 25° 37,83 Thle. Salz (G., H.). — $Na_2.C_8H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 49,91 Thle. wasserfreies Salz (G., H.); — $Na.C_8H_{13}O_4$ (A.). — $K_2.C_8H_{12}O_4$. Blättchen. 100 Thle. H_2O von 14° lösen 84,66 Thle. Salz (G., H.). — $Mg.C_8H_{12}O_4 + 3H_2O$. 100 Thle. H_2O von 20° lösen 13,54 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ca.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,62 Thle. und bei Siedehitze 0,423 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Sr.C_8H_{12}O_4$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 2,9 Thle. und bei Siedehitze 1,9 Thle. Salz (G., H.). — $Ba.C_8H_{12}O_4$. Krystallpulver oder Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei 7,5° 2,19 Thle. und bei Siedehitze 1,8 Thle. Salz (G., H.). — $Zn.C_8H_{12}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 14° lösen 0,041 Thl. Salz (G., H.). — $Cd.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. 100 Thle. H_2O von [illegible] lösen 0,080 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Hg.C_8H_{12}O_4$. Grobkrystallinischer [illegible] 100 Thle. H_2O von 7,5° lösen 0,012 Thle. Salz. — $Al_2(C_8H_{12}O_4)_2O$. 100 Thle. H_2O von [illegible] 0,0094 Thle. Salz. (G., H.). — $Pb.C_8H_{12}O_4$. Pulvriger Niederschlag. 100 Thle. H_2O von [illegible] lösen 0,008 Thle. Salz (G., H.); — $Pb.C_8H_{12}O_4.2PbO$ (A.). — $Mn.C_8H_{12}O_4 +$ [illegible] 100 Thle. H_2O von 13° lösen 1,08 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — [illegible] rothbrauner Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 9° lösen 0,0015 Thle. [illegible] — [illegible] $C_8H_{12}O_4 + 4H_2O$. Blassrothe Blättchen. Beim Fällen in gelinder [illegible] rothes Salz mit $2H_2O$ und bei Siedehitze das wasserfreie Salz [illegible] 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 1,16 Thle., bei 18° 1,98 Thle., bei [illegible] freies Salz. — $Ni.C_8H_{12}O_4 + 4H_2O$. Apfelgrüne Krusten. [illegible] 0,791 Thle., bei 18° 1,26 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu.C_8H_{12}O_4$ [illegible] $2H_2O$ tief ultramarinblaue Krystallkörner. 100 Thle. H_2O [illegible] freies Salz (G., H.). — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Pulvrig. 100 Thle. [illegible]

Methylester $(CH_3)_2.C_8H_{12}O_4$. Sp. Gew. = [illegible]

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{12}O_4$. *Darstellung.* [illegible] Alkohol und 5 Thln. H_2SO_4 (GANTTER, HELL). — [illegible] = 1,003 bei 15° (LAURENT). Wird von [illegible]

Suberaminsäure $C_8H_{15}NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von korksaurem Ammoniak auf 170° (ARPPE, *Z.* 1865, 300). — Wird von der gleichzeitig freiwerdenden Korksäure durch Waschen mit Aether befreit. — Sehr feines Krystallmehl. Schmilzt etwas über 170°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Aldehyd $C_8H_{14}O_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ mit rauchender Salpetersäure, neben Palmitoxylsäure und Korksäure. — Durch Wasser wird aus dem Gemenge zunächst die Korksäure ausgezogen. Den Rückstand löst man in heißem Alkohol und erhält beim Erkalten öligen Korkaldehyd, der durch Destillation im Dampfstrome gereinigt wird (SCHRÖDER, *A.* 143, 34). — Hellgelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 202°. Wird von wässrigem Brom zu Korksäure oxydirt.

Suberon $C_7H_{12}O = C_6H_{12}:CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Korksäure mit Kalk, neben wenig Hexan C_6H_{14} (BOUSSINGAULT, *A.* 19, 308; TILLEY, *A.* 39, 166). Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 179—181° (i. D.). Dampfdichte = 3,73 (ber. = 3,89) (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 147). Wird von conc. Salpetersäure zu α-Pimelinsäure oxydirt.

Chlorkorksäure $C_8H_{13}ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Korksäure (BAUER, GRÖGER, *M.* 1, 510). — Syrup. In Wasser viel leichter löslich als Korksäure. Sehr leicht löslich in Aether.

Bromkorksäure $C_8H_{13}BrO_4$ und **Dibromkorksäure** $C_8H_{12}Br_2O_4$ erhält man aus Korksäure und (1 oder 2 Mol.) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 251). Beim Behandeln mit Kali gehen sie in die Säuren $C_8H_{14}O_5$, resp. $C_8H_{14}O_6$, über.

2. **Isokorksäuren.** *Bildung.* Beim Kochen von Brombuttersäureäthylester mit fein vertheiltem Silber entstehen, neben anderen Produkten, die Ester zweier isomeren Korksäuren. Das Gemenge dieser Ester siedet bei etwa 245—247°; (spec. Gew. = 1,0108 bei 0°). Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,65) auf 100° werden die Ester verseift. Die freien Korksäuren lassen sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen (HELL, MÜHLHÄUSER *B.* 13, 475 u. 479).

α-Säure. Mikroskopische Nadeln. Sublimirt, theilweise unzersetzt, in Blättchen. Schmelzp.: 184—185°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Pulvriger Niederschlag. — Der Aethylester ist nicht durch Alkalien verseifbar, und selbst Bromwasserstoffsäure wirkt bei 100° nur langsam ein.

β-Säure. Krystalle. Schmelzp.: 127°. Geht beim Erhitzen in ein öliges Anhydrid über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Flockiger Niederschlag. — Der Aethylester wird von Alkalien schwer, von Bromwasserstoffsäure leicht, verseift.

3. **Tetramethylbernsteinsäure** $C_2(CH_3)_4.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Bromisobuttersäureester und Silberstaub entsteht bei 120—130° Tetramethylbernsteinsäureester (HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320). Die freie Säure bildet kleine kugelige Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.: 95°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 2,2 Thle. Säure. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. Das Ba-, Ca- und Pb-Salz sind voluminöse Niederschläge.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{12}O_4$. Siedep.: 230—231°. Spec. Gew. = 1,012 bei 0°, = 1,0015 bei 13,5°.

4. **Diäthylbernsteinsäure** $\begin{matrix} CH_3.CH_2.CH.CO_2H \\ CH_3.CH_2.CH.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus *α*-Jodbuttersäureester und Silberstaub erhält man bei 100° Diäthylbernsteinsäureester $(C_2H_5)_2.C_8H_{12}O_4$. — Siedep.: 233—235°. Spec. Gew. = 0,991 bei 15° (HELL, *B.* 6, 30).

5. **Dialdansäure** (S. 431) Ist die einzige einbasische Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$.

8. Säuren $C_9H_{16}O_4$.

1. **Normalazelaïnsäure** $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 195—200° (TÖNNIES, *B.* 12, 1202). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 117—118°.

2. **Azelaïnsäure** (Lepargylsäure). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf chinesisches Wachs (BUCKTON, *J.* 1857, 303), Cocosöl (WIRZ, *A.* 104, 261), Ricinusöl (ARPPE, *A.* 124, 86). — *Darstellung.* Siehe Korksäure. — Große Blätter oder

Bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheidet sich zunächst Sebacinsäureamid aus. Das Filtrat davon giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von Sebaminsäure. (ROWNEY). Dieselbe Säure entsteht bei der Destillation von sebacinsaurem Ammoniak und wird durch Lösen des Destillates in Ammonik und Fällen mit Salzsäure gewonnen (KRAUT, *J.* 1863, 358). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

Chlor wirkt auf Sebacinsäure nur im Sonnenlichte ein und bildet teigige Monochlor- $C_{10}H_{17}ClO_4$ und Dichlorsebacinsäure $C_{10}H_{16}Cl_2O_4$ (CARLET).

2. **Säure aus Brommethyläthylessigsäure.** *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Methyläthylessigsäure, beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure mit Natriumamalgam. $2C_5H_9BrO_2 + 2H = C_{10}H_{18}O_4 + 2HBr$. (PAGENSTECHER, *A.* 195, 121). Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 184—194°. In kaltem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in heißem. Löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

3. **Heptylmalonsäure** $CH_3(CH_2)_4.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit Sekundärheptylbromid (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Krystallinisch. Schmelzp.: 97—98°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Zerfällt bei 160° in CO_2 und Heptylessigsäure $C_9H_{18}O_2$. Das Baryum- und Silbersalz sind unlösliche Niederschläge.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_{10}H_{16}O_4$. Flüssig. Siedep.: 263—265°

10. Säure $C_{11}H_{20}O_4$.

Brassylsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxybehenolsäure und Brassylsäurealdehyd, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 45). Löst man das Gemenge dieser 3 Körper in Alkohol, so krystallisirt zuerst Dioxybehenolsäure aus. Das Filtrat scheidet beim Stehen den öligen Brassylaldehyd ab. Man destillirt ihn im Dampfstrome über und lässt ihn mit Brom und Wasser stehen, wobei Brassylsäure sich ausscheidet. — Schuppen. Schmelzp.: 108,5°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in Alkohol und Aether.

$Ca.C_{11}H_{18}O_4 + 3H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_{11}H_{18}O_4$.

Aldehyd $C_{11}H_{20}O_3$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure. — Oel. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt. Wird von Brom zu Brassylsäure oxydirt.

11. Georetinsäure $C_{12}H_{22}O_4$(?). *Vorkommen.* In der erdigen Braunkohle von Gerstewitz bei Weißenfels. (BRÜCKNER, *J.* 1852, 647). — *Darstellung.* Die Braunkohle wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand mit 80procentigem Alkohol erschöpft, hinterlässt Leukopetrin $C_{50}H_{84}O_2$, das aus absolutem Alkohol, (worin es bei Siedehitze wenig löslich ist) in Nadeln krystallisirt. In die alkoholische Lösung gehen verschiedene Körper über; alkoholische Bleizuckerlösung fällt daraus georetinsaures Blei, das man mit conc. Essigsäure zerlegt. Gelöst bleibt ein durch Bleizucker nicht fällbarer pulveriger Körper $C_{25}H_{40}O_3$.

Georetinsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Das Ammoniaksalz verliert beim Verdampfen alles Ammoniak.

Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle wurden durch Weingeist (von 80°) Georetinsäure und Harze ausgezogen. Absoluter Alkohol löste aus dem Rückstande Geomyricin, Geocerinsäure und Geoceraïn (BRÜCKNER).

Aus dem Alkohol krystallisirt zunächst Geomyricin $C_{34}H_{68}O_2$ in mikroskopischen Krystallen. Schmelzp.: 80—83°. — Das Filtrat vom Geomyricin giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag von geocerinsaurem Blei. Die freie Geocerinsäure $C_{28}H_{56}O_2$ löst sich leicht in heißem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig als gallertartige Masse ab. Schmelzp.: 82°. — Im Filtrat vom geocerinsaurem Blei bleibt das indifferent Geoceraïn $C_{28}H_{56}O_2$. Dasselbe scheidet sich, beim Eindampfen, gallertartig aus. Schmelzp.: 80°.

Frühere Versuche über die Bestandtheile der erdigen Braunkohle von Gerstewitz: WACKENRODER, *J.* 1849, 710.

12. Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$. *Vorkommen.* In der Flechte Roccella fuciformis (HEEREN). *Darstellung.* Die Flechte wird mit Kalkmilch extrahirt, der Rückstand mit Salzsäure aufgekocht und das Unlösliche in verd. warmer Natronlauge gelöst. Man fällt die Lösung mit Salzsäure, behandelt den Niederschlag mit Chlorwasser in der Wärme und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. Oder: man extrahirt die Flechte mit verd. Ammoniak und fällt die Lösung mit $CaCl_2$. Der Niederschlag wird mit HCl zerlegt. (HESSE, A. 117, 334).

Prismen, unlöslich selbst in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Borax und Soda. Schmelzp.: 132°. In höherer Temperatur verflüchtigt sich die Säure, dabei theilweise in Anhydrid übergehend.

Salze: HESSE. — Roccellsäure quillt in conc. Kalilauge auf und löst sich erst beim Verdünnen mit Wasser. In alkoholischem Kali löst sich die Säure leicht. Beim Abdampfen erhält man fettglänzende Krystalllamellen des Kaliumsalzes. — $Ca.C_{17}H_{30}O_4 + H_2O$. Amorpher Niederschlag. — $Ba.C_{17}H_{30}O_4$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $2Pb.C_{17}H_{30}O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{17}H_{30}O_4$. —

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_{17}H_{30}O_4$. Oel. Wird von Ammoniak bei 118° kaum angegriffen.

Anhydrid. *Darstellung.* Man erhitzt Roccellsäure auf 220—280°, behandelt den Rückstand bis zur schwach basischen Reaktion mit verd. Sodalösung und schüttelt mit Aether aus. Oel. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Löst sich leicht in warmem Ammoniak, dabei zum Theil in ölige Roccellaminsäure $C_{17}H_{33}NO_3$ übergehend.

13. Dioktylmalonsäure $C_{19}H_{36}O_4 = (C_8H_{17})_2C.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäureester mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Oktyljodid. (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 163). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 75°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Zerfällt beim Erhitzen auf 180° in CO_2 und Dioktylessigsäure $C_{18}H_{36}O_2$.

$Ca.C_{19}H_{34}O_4$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{23}H_{44}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{19}H_{34}O_4$. Flüssig. Siedep.: 338—340°. Spec. Gew. = 0,96 bei 18° (gegen Wasser von 15°).

XXIX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

a. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

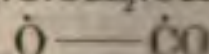
Die einbasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ können zum Theil als Anhydride [illegible] atomiger Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ betrachtet werden, die aber, wie Diaterebinsäure [illegible] und Diaterpenylsäure $C_8H_{14}O_5$, nicht im freien Zustande existiren. Die [illegible] der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen bei der Einwirkung von rauchender [illegible] die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Parakonsäure $C_5H_6O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von [illegible] $C_5H_7ClO_4$ mit (1 Mol.) Silberoxyd. (SWARTS, *J.* 1866, 404), [illegible] Kochen mit Wasser, namentlich bei höherer Temperatur, im [illegible] findet dabei immer zugleich Bildung von Itamalsäure $C_5H_8O_5$ statt [illegible] Man sättigt die concentrirte Lösung des Säuregemenges mit Kalk [illegible] itamalsaures Calcium. Das in der Lösung bleibende [illegible] gefällt. — Parakonsäure ist eine krystallinische Masse. [illegible] Destillation Citrakonsäureanhydrid. Verbindet sich mit HBr [illegible]

Die Salze können nicht durch Sättigen der Säure [illegible] hierbei immer itamalsaure Salze entstehen. Man zerlegt [illegible]

$Na.C_5H_5O_4$. — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — [illegible] löslich in siedendem Wasser; geht beim Kochen mit [illegible]

2. Terebinsäure $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2.C.CH_2.CH$[illegible]



O——CO

Terpentinöl (oder Colophonium) mit Salpetersäure [illegible] 52, 391; CAILLOT, *A. ch.* [3] 21, 27). — [illegible] am Kühler 1000—1125 g Salpetersäure (spec. [illegible] tropfenweise 125 g Terpentinöl zufliefsen. [illegible] durch Erwärmen den Eintritt der Reaktion. [illegible] den Retorteninhalt in ein Gefäfs, lässt [illegible] keit dampft man ein, bis rothe Dämpfe [illegible] und filtrirt von Terephtalsäure und [illegible] 12 Stunden stehen und filtrirt von [illegible] Honigconsistenz verdunstet. Der [illegible] verdünnt und häufig geschüttelt. [illegible] Ausbeute: 2,5 g Terebinsäure [illegible]

aterebinsäure $C_7H_{12}O_5=(CH_3)_2$ existirt. Durch Mineralsäure wird eschieden. — Beim Erhitzen mit d Isobutylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ ge- ter Brenzterebinsäure. — Natrium- ung, ebenso Salpetersäure. Durch i wird Essigsäure gebildet. (WIL-

G, EKMAN, *J.* 1855, 650). Kocht freien Baryt durch Kohlensäure, so aryum $Ba.C_7H_{10}O_5+3H_2O$ gefällt. Wird durch Sättigen der Säure mit WILLIAMS ein krystallisirtes Salz als krystallinischer Niederschlag aus n Wasser leicht löslich (RABOURDIN). *ldung.* Aus dem Silbersalz Ag_2. — Dicke Flüssigkeit. Chloracetyl ureester $(C_2H_5)_2.C_7H_8(C_2H_3O)O_5$. h in Terebinsäure und Essigäther

nsäure wird mit etwas über 2 Mol. as abgeschiedene Oel $C_7H_8ClO_3.Cl$ kocht (WILLIAMS). — Krystallinisch. von Natriumamalgam in Terebin- lordiaterebinsaures Baryum

Oxydation von Terpin $C_{10}H_{20}O_2+$ tronenöl (SAUER, *B.* 10, 522) mit *ellung.* 1 Thl. Terpentinöl, 8 Thle. Wasser verdünnt, werden längere Zeit nige Zeit in einer offenen Schale ge- ausgeschüttelt. Man verdunstet den dem Wasserbade, bis alle Essigsäure an der Luft stehen. Durch Um- engter, schwerlöslicher, Terebinsäure en anschiefsende Säure enthalten, die durch Alkohol gefällt wird. (KRAFFT,

verwittern. Schmilzt völlig wasser- Destilliren gröfstentheils in CO_2, id $C_7H_{12}O_2$. Löst sich ziemlich rd von Chromsäuregemisch zu CO_2

cht löslich. Geht beim Kochen mit O über, das aus der kaltgesättigten 0, 1660). — $Cu.(C_8H_{11}O_4)_2+xH_2O$. che Masse. In kaltem Wasser leicht r $Ag_2.C_8H_{12}O_5$ wird aus dem Baryum-

em Silbersalz und Jodäthyl bei 100° unzersetzt bei 300°. Chloracetyl

arstellung. Aus $Ag_2.C_8H_{12}O_5$ und

nwirkung von rauchender Salpeter- 35). — Blättchen. Schmelzp.: 67°. ich in Wasser.

säure auf … Wenig lösli… $Ba(C_{18}H$… als krystallin…

Ricinste… stearolsäure C… Masse mit W… ausgeschüttelt. stearoxylsäure … in Alkohol und … $Ba(C_{18}H_{31}O_4$… Kochen mit Alk…

6. Lithofelli… bestehen fast … sich in heifsem … Bezoare Lithob… kochendem Weinge… Letzteres in der W…

Mikroskopisc… mit $1H_2O$ (R.). … und in 29,4 Thl… absoluten Aether (… mit Salzsäure in ei… Vitriolöl die violett… conc. Salzsäure int… SARZEAUD, *A.* 44, …

Das Natrium… Erkalten der heifsge… (R.) ist in Wasser … mit Bleizucker entste… in Weingeist. (ETTL…

7. Dioxybeheno… der Salpetersäure … 90—91°. In Alkohol schwer …

1. Säuren C_nH…O_4. … b. …

1. **Fumarsäure** C…

islandicus, Glaucium … verschiedenen Schwäm… rius u. a. (DESSAIGNES, … auf 150°, und beim Kochen … mit viel HBr (KEKULÉ, *A.* … und Zerlegen des gebildeten … $CaCl_2+3POCl_3+2HCl$ und … 112, 24). — Beim … beim Erhitzen von … Bernsteinsäure oder … Z. 1868, 259). … von Brenzschleim… C_6H… Maleïnsäure … $2C_4H_3ClO_3$ … conc. Königswasser …

$Ag.C_{16}H_{27}O_4$. Wird als körniger Niederschlag erhalten beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. In Alkohol fast unlöslich.

5. Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (OVERBECK, *A.* 140, 63). — Blätter. Schmelzp.: 86°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

$Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$. Zäher, halbfester Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Fällt als krystallinisches Pulver nieder.

Ricinstearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen von gepulverter Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ mit $1^1/_2$ Thln. frisch gefällten, feuchten Silberoxyds und Kochen der Masse mit Wasser. Das Silbersalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure durch Aether ausgeschüttelt. Mit rauchender Salpetersäure und Ricinstearolsäure erhält man keine Ricinstearoxylsäure (ULRICH, *Z.* 1867, 550). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom.

$Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$. Voluminöser Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Körniger Niederschlag; wird durch Kochen mit Alkohol völlig zersetzt.

6. Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4$. Einige orientalische Bezoare (Gallensteine einer Antilope) bestehen fast ganz aus dieser Säure. Diese Bezoare schmelzen beim Erhitzen und lösen sich in heißem Weingeist (GÖBEL, *A.* 39, 237; WÖHLER, *A.* 41, 150). Daneben enthalten die Bezoare Lithobilinsäure (ROSTER, *B.* 12, 1925). — *Darstellung.* Die Bezoare werden in kochendem Weingeist gelöst. Aus der rohen Säure stellt man das Natriumsalz dar und fällt Letzteres in der Wärme mit $BaCl_2$, wobei Lithobilinsäure gefällt wird (ROSTER).

Mikroskopische Säulen. Schmelzp.: 204—205°. Krystallisirt aus 33procent. Alkohol mit $1H_2O$ (R.). Unlöslich in Wasser. Löslich in 6,5 Thln. kochendem, absoluten Alkohol und in 29,4 Thln. bei 20°. Löslich in 47 Thln. kochendem und in 444 Thln. kaltem, absoluten Aether (G.). Die Säure und ihre Salze drehen nach rechts. Geht beim Kochen mit Salzsäure in ein braunes Harz über (HOPPE, *J.* 1863, 655). — Giebt mit Zucker und Vitriolöl die violettrothe Gallenreaktion (STRECKER, *A.* 67, 53). Färbt sich mit warmer conc. Salzsäure intensiv rothviolett (R.). — Verhalten gegen Salpetersäure: MALAGUTI, SARZEAUD, *A.* 44, 289.

Das Natriumsalz krystallisirt nicht aus Alkohol beim Verdampfen, sondern nur beim Erkalten der heißgesättigten Lösung (HOPPE). — Das Baryumsalz $Ba(C_{20}H_{35}O_4)_2 + 10H_2O$ (R.) ist in Wasser leicht löslich (Unterschied von Cholalsäure). — Beim Fällen der Salze mit Bleizucker entstehen basische Bleisalze. — $Ag.C_{20}H_{35}O_4$. Flockiger Niederschlag, löslich in Weingeist. (ETTLING, WILL, *A.* 39, 242).

7. Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und rauchender Salpetersäure (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 46). — Kleine, gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 90—91°. In Alkohol schwer löslich. — $Ag.C_{22}H_{39}O_4$. Niederschlag.

b. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Säuren $C_4H_4O_4$.

1. **Fumarsäure** $C_4H_4O = \begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix}$ *Vorkommen.* In Fumaria officinalis, Lichen islandicus, Glaucium luteum, im Kraut von Corydalis bulbosa (WICKE, *A.* 87, 225), in verschiedenen Schwämmen: Agaricus piperatus (BOLLEY, *A.* 86, 44), Boletus pseudoignarius u. a. (DESSAIGNES, *A.* 89, 120). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ auf 150°, und beim Kochen derselben mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463) oder mit viel HBr (KEKULÉ, *A.* 130, 21). Beim Behandeln von äpfelsaurem Kalk mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorids mit Wasser. $Ca.C_4H_4O_5 + 3PCl_5 = C_4H_2O_2.Cl_2 + CaCl_2 + 3POCl_3 + 2HCl$ und $C_4H_2O_2.Cl_2 + 2H_2O = C_4H_4O_4 + 2HCl$ (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 24). — Beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure mit Kali. (MESSEL, *A.* 157, 20); beim Erhitzen von Brombernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (KEKULÉ); aus Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure, Jodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, *Z.* 1868, 259). — Beim Abdampfen einer mit 2 Mol. Brom versetzten wässrigen Lösung von Brenzschleimsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 289). Beim Erwärmen von Trichlorphenomalsäure $C_6H_7Cl_3O_5$ (Additionsprodukt von chloriger Säure an Benzol) mit Baryt. $2C_6H_7Cl_3O_5 + 2H_2O = 3C_4H_4O_4 + 6HCl$ (CARIUS, *B.* 4, 928). Bei der Einwirkung von conc. Königswasser auf Proteïnstoffe (MÜHLHÄUSER, *A.* 101, 176). — Beim Behandeln

von β-Dichlorpropionsäureester mit Cyankalium und Zerlegen des Produktes mit Kali; daneben entsteht wesentlich inaktive Aepfelsäure. $C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5 + 2KCy = C_3H_2(CN)O_2.C_2H_5 + 2KCl + HCy$ und $C_3H_2(CN)O_2.C_2H_5 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + NH_3 + C_2H_5(OH)$ (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 368). — Beim Kochen von Chloräthenyltricarbonsäureester mit Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 13, 2163). $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CCl(CO_2C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + HCl + 3C_2H_5(OH)$. — *Darstellung.* Man erhitzt Aepfelsäure längere Zeit auf 150°. — Man erhitzt Aepfelsäure mit wenig Wasser auf 180° (JUNGFLEISCH *Bl.* 30, 147).

Kleine Prismen, Nadeln oder breite Blätter. Sublimirt bei 200° fast unzersetzt, ohne zu schmelzen. Geht bei der Destillation in Maleïnsäure, resp. Maleïnsäureanhydrid über. Löslich in 148,7 Thln. Wasser von 16,5° (CARIUS, *A.* 142, 153); in 21 Thln. kaltem Weingeist von 76% (PROBST). — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit conc. HJ in Bernsteinsäure über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 133). Ebenso wirkt Zink bei Gegenwart von Kalilauge. In freier Fumarsäure löst sich Zink zu fumarsaurem Zink (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 110). — Bei der Elektrolyse einer conc. wässrigen Lösung von fumarsaurem Natrium tritt am + Pol Acetylen (und CO_2) auf, während am — Pol Natriumsuccinat gebildet wird (KEKULÉ, *A.* 131, 85). — Fumarsäure verbindet sich, langsam in der Kälte, rasch bei 100°, mit Brom zu Dibrombernsteinsäure (KEKULÉ). — Fumarsäure verbindet sich mit rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure erst bei 100° (im Rohr) zu Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 180, 88). — Verbindet sich beim Kochen mit Kaliumsulfitlösung zu sulfobernsteinsaurem Kalium. — Wird von Chamäleonlösung zu Traubensäure oxydirt. — Bei 56stündigem Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge auf 100° entsteht **inaktive Aepfelsäure** $C_4H_6O_5$ (LOIDL, *B.* 9, 925); ebenso beim Erhitzen mit viel Wasser auf 150° (JUNGFLEISCH).

Salze: RIECKHER, *A.* 49, 31; CARIUS, *A.* 142, 153. — $NH_4.C_4H_3O_4$. Monokline Prismen (DELFFS, *J.* 1850, 371). — $Na_2.C_4H_2O_4$. Krystallisirt mit $1H_2O$ und mit $3H_2O$. — $K_2.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist; — $K.C_4H_3O_4$. Krystallisirt in dicken (monoklinen?) Tafeln (CARIUS, *B.* 4, 929), in kaltem Wasser schwer löslich; — $2K.C_4H_3O_4 + C_4H_4O_4$. Nadelförmige Prismen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 2,66 Thle. In Alkohol unlöslich. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht verändert (CARIUS). — $Mg.C_4H_2O_4 + 4H_2O$. Hält bei 100° noch $2H_2O$. — $Ca.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Tafeln. Hält über Schwefelsäure getrocknet $1^1/_2H_2O$ (CARIUS). — $Sr.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ba.C_4H_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen, Tafeln oder Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,9663 Thle. wasserfreies Salz (CARIUS). Hält $3H_2O$; geht beim Kochen mit Wasser in das wasserfreie, in Wasser so gut wie unlösliche, Salz über (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). — $Zn.C_4H_2O_4 + 3H_2O$ und $+ 4H_2O$. — $Hg_2.C_4H_2O_4$. — $Pb.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Schiefrhombische Täfelchen und Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem; — $Pb.C_4H_2O_4 + PbO + H_2O$ (bei 100°). Wird durch Fällen von kochender Bleiessiglösung mit fumarsaurem Ammoniak erhalten (vergl. OTTO, *A.* 127, 178). — $Mn.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH).C_4H_2O_4$ (bei 200°). Zimmtbrauner, unlöslicher Niederschlag. — $Co.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ni.C_4H_2O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Wird als blaugrünes Krystallmehl erhalten beim Erwärmen von Kupferacetat mit Essigsäure (R.). Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, $1H_2O$ (CARIUS). — $Ag_2.C_4H_2O_4$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. Nach CARIUS hält das kalt gefällte Salz $1H_2O$, das bei 90° entweicht. Es löst sich reichlich in heißem Wasser.

Methylester $C_6H_8O_4 = (CH_3)_2.C_4H_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit Holzgeist und HCl (OSIPOW, *Ж.* 11, 288). — Prismen. Schmelzp.: 105—107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Nimmt direkt 2 At. Brom auf. — Schmelzp.: 102°; Siedep.: 192° (i. D.) (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282).

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = (C_2H_5)_2.C_4H_2O_4$. *Bildung.* Aus Aepfelsäure-Esther und PCl_5 (HENRY, *A.* 156, 177). Aus C_2H_5J und **fumarsaurem** Silber (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1644; 12, 2282). — *Darstellung.* Aus Fumarsäure, Alkohol und Salzsäure. — Siedep.: 218° (cor.) bei 745,7 mm (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 299); sp. Gew. = 1,106 bei 11° (HENRY); 1,0522 bei 17,5° (ANSCHÜTZ). Dampfdichte = 170,4—171,3 (statt 172, gegen H = 2). — Verbindet sich mit Brom zu Dibrombernsteinsäureester. (Schmelzp.: 57—58°) (OSIPOW, *Ж.* 11, 284). Beim Erwärmen mit Jod gehen die Maleïnsäureester glatt in Fumarsäureester über (ANSCHÜTZ).

Aethylfumarsäure $C_6H_8O_4 = C_2H_5.C_4H_3O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Fumarsäure mit 1,5 Thln. absol. Alkohol auf 120°. Entsteht aber nicht bei partieller Verseifung des Fumarsäureäthylesters mit Kali (LAUBENHEIMER). — Leicht schmelzbare Krystallblättchen, wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether.

$Ag.C_2H_5.C_4H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in 436 Thln. Wasser von 8,9°, in 331 Thln. von 12,1°.

Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus PCl_5 und Aepfelsäure (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 26) oder Fumarsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86). — Siedep.: 160°. Verbindet sich bei 140—150° mit Brom zu Dibrombernsteinsäurechlorid.

Halbaldehyd $C_4H_4O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (4 At.) Brom auf eine wässrige Lösung von Brenzschleimsäure, in der Kälte (LIMPRICHT, *A.* 165, 285). Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet und lässt den öligen Rückstand über Schwefelsäure stehen. — Kleine Krystalle, die sich unterhalb 100° bräunen. Reagirt sauer. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Beim Behandeln mit Natriumamalgam werden ein Oel $C_4H_6O_2$ und Krystalle $C_8H_{10}O_5$ erhalten. Giebt beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser einen charakteristischen gelben Niederschlag.

Beim Behandeln von Brenzschleimsäure mit Brom in der Kälte entsteht zuweilen ein Körper $C_4H_3BrO_2$, der mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, in campherartig riechenden Nadeln krystallisirt und bei 84° schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in ein flüchtiges Oel $C_4H_4O_2$ über, das sich nicht in Wasser löst und darin untersinkt.

Fumaramid $C_4H_2O_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Fumarsäureester und conc. Ammoniak bei längerem Stehen in der Kälte (HAGEN, *A.* 38, 275). — Schuppen, unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser.

$C_4H_6N_2O_2 + HgO$ (bei 100°). Weißes Pulver (DESSAIGNES, *J.* 1852, 527).

Diäthylfumaramid $C_8H_{14}N_2O_2 = C_4H_2O_2(NH.C_2H_5)_2$. Sublimirbare Schuppen. Schmelzp.: 182—183° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

Fumarimid $C_4H_2O_2.NH$.(?) Beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem Ammoniak auf 160°; beim Erhitzen gleicher Aequivalente asparaginsauren Baryums und äthylschwefelsauren Kaliums im Oelbade entsteht nach DESSAIGNES (*J.* 1850, 414; 1857, 309) ein pulvriger Körper $C_4H_5NO_3$, der sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in conc. heißer Salzsäure löst und daraus durch Wasser gefällt wird. Bei 5—6 stündigem Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure geht der Körper in inaktive Asparaginsäure über. WOLFF (*A.* 85, 293) fand an dem Körper dieselben Eigenschaften, aber die Zusammensetzung $C_4H_3NO_2$. PASTEUR (*J.* 1851, 389 u. 392) erhielt beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem, fumar- oder maleïnsauren Ammoniak auf 160—200° einen Körper wiederum von denselben Eigenschaften, aber mit der Formel $C_8H_8N_2O_5$. Da alle diese Körper leicht in Asparaginsäure übergehen, sind sie wohl als Abkömmlinge der Amidobernsteinsäure zu betrachten. Dann ist aber die Bezeichnung: „Fumarimid" unpassend, und es ist zu bezweifeln ob fumarsaures (oder maleïnsaures) Ammoniak dasselbe Produkt liefert wie äpfelsaures Ammoniak. Sollte dies wirklich der Fall sein, so würden durch diese Reaktion Fumar- und Maleïnsäure sich leicht in Aepfelsäure zurückverwandeln lassen, da die [illegible] das Umsetzungsprodukt der Körper $C_4H_3NO_2$ u. s. w., durch salpetrige [illegible] säure übergeht.

Bromfumarsäure $C_4H_3BrO_4$. Der Methylester $C_4HBrO_4(CH_3)_2$ [illegible] steht beim Erwärmen von Brommaleïnsäuredimethylester mit Jod (A[illegible]). Schmelzp.: 30°.

Bromfumarsäure — s. S. 511.

Dibromfumarsäure $\begin{matrix} CBr.CO_2H \\ \| \\ CBr.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht [illegible] in eine wässrige Lösung von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ ([illegible]). Dieselbe scheidet sich aus kaltem Wasser in langen Krystallen [illegible] unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether [illegible] überschüssigem Brom total zerstört. Scheint beim [illegible] maleïnsäure überzugehen.

$Pb.C_4Br_2O_4$. Kurze Nadeln, in Wasser ziemlich [illegible] — $Ag_2\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, explodirt [illegible]

Isofumarsäure s. Isomalsäure $C_4H_6O_5$.

2. **Maleïnsäure** $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}.CO_2H \end{matrix}$. (F[illegible]) Aepfelsäure; beim Erhitzen von bernstein[illegible] steinsäure, Silber und Kohle (BOURGOIN, [illegible]) Beim Eintragen von Natrium in eine [illegible] Ester (Maleïnsäureester?), der beim Ve[illegible] 12, 1563) $2CHCl_2.CO_2C_2H_5 + 4Na = 4Na$[illegible] säure, beim Kochen von α-Bromakryl[illegible] akrylsäure durch Kali. $CH_2:CBr$[illegible] $CCN.CO_2H + 2H_2O = CH_2:C(CO_2H$[illegible] Man destillirt Aepfelsäure rasch [illegible]

chlorid in Maleïnsäureanhydrid über. Letzteres wird durch Destillation gereinigt, aus Eisessig oder $CHCl_3$ umkrystallisirt und dann mit Wasser behandelt (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281).

Rhombische Prismen (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 394). Schmelzp.: 130°. Fängt bei 160° zu sieden an und geht bei rascher Destillation gröſstentheils unzersetzt über. Bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in Wasser und Anhydrid gespalten. Löslich in 2 Thln. Wasser von 10° (LASSAIGNE). Gegen Natriumamalgam, Kaliumsulfitlösung oder bei der Elektrolyse verhält sich Maleïnsäure wie Fumarsäure. Mit Brom verbindet sie sich schon in der Kälte rasch zu Isodibrombernsteinsäure, dabei geht aber zugleich ein Theil Maleïnsäure in Fumarsäure über (PETRI, *A.* 195, 59). — Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu Trioxymaleïnsäure $C_4H_4O_7$ oxydirt. Beim Aufkochen mit conc. Jod- oder Bromwasserstoffsäure geht Maleïnsäure in Fumarsäure über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 134), ebenso beim Kochen mit verd. Salpetersäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 93). Bleibt Maleïnsäure (oder ihr Anhydrid) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure kalt stehen, so entstehen äquivalente Mengen Fumarsäure und Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 188, 91).

Von der Fumarsäure unterscheidet sich die Maleïnsäure in auffallender Weise durch ihre bedeutend gröſsere Löslichkeit in Wasser. Sie wird daher aus ihren Salzen nicht durch Mineralsäuren gefällt. Maleïnsäure wird von Barytwasser gefällt, Fumarsäure nicht.

Salze: BÜCHNER, *A.* 49, 60. — $Na_2.C_4H_2O_4$; — $Na.C_4H_3O_4 + 3H_2O$. — $K_2.C_4H_2O_4$ (bei 100°); — $K.C_4H_3O_4$. — $Mg.C_4H_2O_4 + 3H_2O$; — $Mg(C_4H_3O_4)_2 + 6H_2O$. — $Ca.C_4H_2O_4$. Leicht löslich; — $Ca(C_4H_3O_4)_2 + 5H_2O$. — $SrC_4H_2O_4 + 4H_2O$; — $Sr(C_4H_3O_4)_2 + 8H_2O$. — $Ba.C_4H_2O_4 + 2HO$. Beim Neutralisiren einer conc. wässrigen Maleïnsäurelösung mit Barytwasser entsteht nach einigen Minuten eine zitternde Gallerte, die zu Krystallblättchen austrocknet. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 11,17 Thle. Salz (REGNAULT, *A.* 19, 151). Hält $1H_2O$. (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2283). Nach BÜCHNER krystallisirt das Salz aus kochendem Wasser in Nadeln. — $Ba(C_4H_3O_4)_2 + 5H_2O$. $Zn.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. — $Ni.C_4H_2O_4$ (bei 100°). — $Pb.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Freie Maleïnsäure wird durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag geht auf Wasserzusatz in Blättchen über. Unlöslich in Essigsäure (PELOUZE); — $Pb.C_4H_2O_4 + PbO$ (bei 100°) *Darstellung.* Man tröpfelt maleïnsaures Ammoniak in Bleiessig. Der Niederschlag löst sich beim Kochen und scheidet sich später krystallinisch aus (OTTO, *A.* 127, 178). — $Cu.C_4H_2O_4$. Hellblaue Krystalle, in kochendem Wasser wenig löslich; — $Cu.C_4H_2O_4 + 2NH_3 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_4H_2O_4$. Käsiger Niederschlag (REGNAULT); — $Ag.C_4H_3O_4$ (bei 100°).

Die Maleïnsäureester werden durch Behandeln von maleïnsaurem Silber mit Alkyljodiden erhalten. Dabei ist jede Spur freien Jods zu vermeiden, weil die Maleïnsäureester beim Erwärmen mit Jod quantitativ in Fumarsäureester übergehen (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282).

Dimethylester $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 205° (i. D.); spec. Gew. = 1,1529 bei 14°. Geht mit Bromdämpfen in Berührung, allmählich in Fumarsäureester und dann in Dibrombernsteinsäureester über.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 225° (i. D.). Giebt mit Brom Dibrombernsteinsäureäthylester.

Anhydrid $C_4H_2O_3$. *Bildung.* Bei raschem Destilliren von Maleïnsäure (oder Fumarsäure) und Beseitigen des zuerst übergehenden Wassers. — Schmelzp.: 60°. (FITTIG, *A.* 188, 87); 53° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281); Siedep.: 196° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 88); 202° (i. D.) (ANSCHÜTZ). Verbindet sich mit Brom bei 100° zu Isodibrombernsteinsäure-Anhydrid. Wird von Wasser leicht in Maleïnsäure übergeführt. Dampfdichte = 94—98,3 (gegen Wasserstoff = 2). (HÜBNER, SCHREIBER, *Z.* 1871, 713).

Chlormaleïnsäure $C_4H_3ClO_4$. Eine solche Säure ist bis jetzt weder aus Maleïnsäure erhalten, noch in Maleïnsäure zurückgeführt worden. Vielleicht ist die Säure aus Weinsäure Chlorfumarsäure. Da die Säure aus Benzol in ein Anhydrid übergeht, das sich mit Wasser wieder zu derselben Chlormaleïnsäure verbindet, — also ein der Maleïnsäure ganz analoges Verhalten zeigt — dürfte sie wohl als Chlormaleïnsäure anzusprechen sein.

Bildung. 1. Aus Weinsäure. Beim Erhitzen von 1 Thle. Weinsäure mit 5,5 Thln. PCl_5 wird Chlormaleïnsäurechlorid $C_4HClO_2.Cl_2$ erhalten, das man durch Erhitzen im Luftstrome auf 120° von beigemengtem $POCl_3$ befreit. (PERKIN, DUPPA, *A.* 115, 105). Das Chlorid giebt mit Wasser Chlormaleïnsäure und mit Alkohol Chlormaleïnsäureester. — Chlormaleïnsäure bildet mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt (PERKIN, *A.* 129, 373). — $K.C_4H_2ClO_4$. Schwerlösliche Krystalle. — Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt und löst sich leichter. — $Ag_2.C_4HClO_4$. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4HClO_4$. HENRY (*A.* 156, 178) erhielt Chlormaleïnsäureester aus Weinsäureester und PCl_5. Zur Darstellung desselben lässt man absoluten Alkohol allmählich zu Chlormaleïnsäurechlorid flieſsen. Man fällt mit viel Wasser und schüttelt

mit Aether aus. — Siedep.: 243—245° bei 735 mm; spec. Gew. = 1,178 bei 20° (CLAUS, A. 191, 80). Cyankalium wirkt in wässrig-alkoholischer Lösung auf den Ester leicht ein, wahrscheinlich unter Bildung eines Substitutionsproduktes. Kocht man das Produkt mit Kali oder Salzsäure, so resultirt Bernsteinsäure. $C_4H_3ClO_4 + HCN = C_4H_3(CN)O_4 + HCl$, $C_4H_3(CN)O_4 + HCN = C_4H_4(CN)_2O_4$ (Dicyanbernsteinsäure) und $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = C_4H_6O_4 + 2CO_2 + 2NH_3$ (CLAUS).

Chlormaleaminsäure-Ester $C_6H_8ClNO_3 = (CO.NH_2).C_2HCl.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von Chlormaleïnsäure-Ester mit (1 Mol.) 5procentigen, alkoholischen Ammoniaks (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 150). — Grofse Tafeln (aus Alkohol), Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Löslich in heifsem Wasser.

2. Aus Benzol. Benzol vereinigt sich mit chloriger Säure zu Trichlorphenomalsäure $C_6H_7Cl_3O_5$. In den Mutterlaugen von dieser Säure ist eine amorphe (isomere?) Säure enthalten, die sich mit Aether ausschütteln lässt. (CARIUS, *A.* 142, 139). Erwärmt man sie mit Barytwasser, so entstehen $BaCl_2$, $BaCO_3$ und chlormaleïnsaures Baryum. Man entfernt das gelöste Chlor mit Silberoxyd, das Baryum mit Schwefelsäure, neutralisirt die Hälfte der Lösung mit Pottasche und erhält, durch Hinzufügen der anderen Hälfte Säure, schwerlösliches saures chlormaleïnsaures Kalium (CARIUS, *A.* 155, 217). — Die freie Säure krystallisirt in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Destillirt bei 180° unter Anhydridbildung. Wird von HJ zu Bernsteinsäure reducirt.

$K.C_4H_2ClO_4 + H_2O$. Rhombische (?) Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 6,13 Thle. wasserhaltigen Salzes. — $Ba.C_4HClO_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystallrinden, in heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — $Pb.C_4HClO_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag.

Brommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure, Isobrommaleïnsäure und Dibrommaleïnsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 180° (KEKULÉ, *A.* 130, 1). Beim Kochen von neutralem dibrombernsteinsaurem Baryum fällt traubensaures Baryum nieder, während $BaBr_2$ und saures brommaleïnsaures Baryum gelöst bleiben. $2C_4H_2Br_2O_4.Ba = Ba(C_4H_2BrO_4)_2 + BaBr_2$. (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 367). Dieselbe Säure entsteht, neben Isobrommaleïnsäure und sehr wenig einer Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Fumarsäure mit (2 At.) Brom und 20 Thln. Wasser im Rohr auf 100° (CARIUS, *A.* 149, 264). Man entzieht die Säuren der Lösung mit Aether, verdunstet den Aether und erhält beim Krystallisiren des Rückstandes über Schwefelsäure zunächst Isobrommaleïnsäure und dann Brommaleïnsäure. — *Darstellung.* 1 Thl. Dibrombernsteinsäure wird 2—3 Stunden lang mit 20 Thln. Wasser gekocht und die Lösung dann mit Aether ausgeschüttelt. (PETRI, *A.* 195, 62).

Strahlig vereinigte Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 128° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfliefst an sehr feuchter Luft. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Wird von Natriumamalgam in Fumarsäure (PETRI) und dann in Bernsteinsäure übergeführt. Bei der Elektrolyse von brommaleïnsaurem Natrium entsteht am + Pol Kohlenoxyd (neben HBr). $Na_2.C_4HBrO_4 = Na_2 + 4CO + HBr$ (KEKULÉ, *A.* 131, 87). — Beim Kochen mit verd. Barytlösung wird Brommaleïnsäure nicht verändert; beim Kochen mit überschüssigem, concentrirtem Aetzbaryt entstehen HBr, Essigsäure und Oxalsäure (CARIUS). — Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte zu Dibrombernsteinsäure; daneben wird Isobrommaleïnsäure gebildet (PETRI). Brommaleïnsaures Silber krystallisirt fast unzersetzt aus siedendem Wasser (K.). Giebt man aber zur Lösung des neutralen Kalisalzes feuchtes Silberoxyd, so wird schon in der Kälte alles Brom gefällt, und die Lösung hält oxymaleïnsaures Kalium. $2C_4HBrO_4.K_2 + Ag_2O + H_2O = 2C_4H_2O_5.K_2 + 2AgBr$. (BOURGOIN, *Bl.* 19, 482).

$Ca.C_4HBrO_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen. Verliert $1H_2O$ über Schwefelsäure (K.). — $Ca.C_4HBrO_4 + Na_2.C_4HBrO_4 + 4H_2O$. — $Ba.C_4HBrO_4 + 4H_2O$ (C.). Wird aus wässriger Lösung durch Alkohol in Nadeln gefällt; — $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$ (bei 100°). Warzen, unlöslich in Alkohol (K.). $Pb.C_4HBrO_4 + H_2O$. Brommaleïnsäure giebt mit Bleizucker einen anfangs verschwindenden Niederschlag. Später wird der Niederschlag beständig und löst sich beim Kochen leicht auf. Beim Erkalten wird er als ein körniges Pulver abgeschieden. Er löst sich leicht in viel Bleizucker. (KEKULÉ, *A.* 130, 10). — $Ag_2.C_4HBrO_4$. Käsiger Niederschlag, fast unzersetzt löslich in siedendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Dimethylester $C_6H_7BrO_4 = C_4HBrO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (bei Abwesenheit freien Jodes). (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2284). — Siedep.: 237—238°, oder 126—129° bei 30—40 mm. Geht beim Erwärmen mit Jod in Monobromfumarsäureester über.

Diäthylester $C_8H_{11}BrO_4 = C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 256°, oder 143° bei 30—40 mm. spec. Gew. = 1,4095 bei 17,5° (ANSCHÜTZ).

Anhydrid C_4HBrO_3. *Bildung.* Bei der Destillation von Brommaleïnsäure (Kek... *A. Spl.* 1, 368); beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäureanhydrid im Rohr ... (Kekulé, *A. Spl.* 2. 88); aus Dibrombernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei 1... (Anschütz, *B.* 10, 1884). — Siedep.: 215° (i. D.). Geht an feuchter Luft in Brom... säure über. Verbindet sich mit rauch. HBr, in der Kälte, zu Dibrombernstein... daneben entsteht Isobrommaleïnsäure (Anschütz).

Isobrommaleïnsäure (Bromfumarsäure?) $C_4H_3BrO_4$. *Bildung.* Beim Erhi... von Isodibrombernsteinsäure auf 180° oder Kochen derselben mit Wasser. (Keku... *Spl.* 2, 91; 130, 1). Aus Dibrombernsteinsäure und Wasser im Rohr bei 140° (Band... *B.* 12, 345). Aus Brommaleïnsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in der ... (Petri; Anschütz). — *Darstellung.* Wie Brommaleïnsäure. — Blätter. In Wasser ... nehmend löslich. Schmelzp.: 177—178° (Petri, *A.* 195, 63). Das Silbersalz zersetzt ... äuſserst leicht beim Kochen mit Wasser. — Die freie Säure geht durch Destillation ... Erhitzen auf 200° in Brommaleïnsäure, resp. deren Anhydrid, über. Giebt mit Brom ... selbe Tribrombernsteinsäure wie Brommaleïnsäure. (Anschütz, *B.* 10, 1886). — G... beim Behandeln mit Natriumamalgam Fumarsäure und dann Bernsteinsäure. (P... — Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, sehr langsam in der Kälte, ... bei 100° unter Bildung von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure (P.).

Amid $C_4HBrO_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine stark ... kühlte Lösung des Imids in Alkohol (Kisielinski, *J.* 1877, 706). — Schmelzp.: 168—1...

Imid $C_4HBrO_2.NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromsuccinimid, aus Brom ... Succinimid (Kisielinski). — Schmelzp.: 150—152°.

Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Bromiren von Bernstein... (s. Brommaleïnsäure). Die Säure ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig, ... leicht aber mit den Dämpfen von conc. Bromwasserstoffsäure. Sie lässt sich daher ... Destillation von Brommaleïnsäure trennen. Das Destillat wird bei gewöhnlicher Te... peratur verdunstet (Kekulé, *A.* 130, 2). — Entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure oder Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ (Hill, *B.* 13, 734; ... Limpricht, *A.* 165, 294). — Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in An... drid über. Schmelzp.: 120—125° (H.). Aeuſserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn.

$Ba.C_4Br_2O_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten ... 5,66 Thle. wasserfreies Salz (Hill). Fast unlöslich in verdünntem Alkohol. — $Pb.C_4Br_2O_4 +$ ... Die freie Säure wird von Bleizucker gefällt. Das Salz löst sich etwas in siedendem Alkohol ... krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. — $Ag_2.C_4Br_2O_4$. Körnig-krystallinischer Nieder... schlag. Aus verdünnten Lösungen werden feine Nadeln erhalten. Detonirt heftig beim Schl... Explodirt beim Erhitzen. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Erst beim Erhitzen ... Wasser auf 150° scheidet sich AgBr ab, und es entsteht Dioxymaleinsäure $C_4H_4O_6$ (Bour... *Bl.* 22, 443).

Anhydrid $C_4Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Dibrommaleïnsäure im Koh... säurestrome (Hill, *B.* 13, 736). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 114—11... Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn. Löst sich langsam ... Wasser, dabei in Dibrommaleïnsäure übergehend.

Halbaldehyd $C_4H_2Br_2O_3$ — s. Mucobromsäure S. 453.

Aldehyd $C_4H_2Br_2O_2$ — s. S. 453.

Amidomaleïnsäure $C_4H_5NO_4 = C_2H(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Chlormaleïnsäureester (aus Weinsäure dargestellt) mit (2 Mol. alkoholischen Ammoniaks in der Kälte (Claus, Voeller, *B.* 14, 151). Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des Esters oder des leichter darstellbaren Amidomaleïn... säureester mit alkoholischem Kali, Ansäuren der Lösung mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether. — Sehr zerflieſsliche Krystallmasse.

$Ag_2.C_4H_3NO_4$. Dicker, gelblicher Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Aethylester $C_8H_{13}NO_4 = C_4H_3NO_4(C_2H_5)_2$. Kurze, dicke Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aminsäureester $C_6H_{10}N_2O_3 = (CO.NH_2).C_2H(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* 60 ... Chlormaleïnsäureester bleiben 12 Stunden lang mit 300 ccm 5 procentigen alkoholischen Ammoniak kalt stehen (C., V.) — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_4H_7N_3O_2 = C_2H(NH_2)(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlor... maleïnsäureester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak (C., V.). — Blättchen

Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

2. Säuren $C_5H_6O_4$.

Itakon-, Citrakon- und Mesakonsäure stehen in demselben Verhältniss zu einander wie Fumarsäure und Maleïnsäure. Itakonsäureanhydrid entsteht bei der Destillation von Citronensäure und geht bei der Destillation in Citrakonsäureanhydrid über. Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder mit conc. Jodwasserstoff in Mesakonsäure um. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° wird Citrakonsäure in Itakonsäure zurückgeführt. Alle drei Säuren geben mit Natriumamalgam dieselbe Brenzweinsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Die Additionsprodukte von Brom, Haloïdsäuren u. s. w. sind aber verschieden und werden daher als Ita-, Citra- oder Mesadibrombrenzweinsäure u. s. w. bezeichnet.

1. **Itakonsäure:** $CH.CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$. (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Citronensäure (BAUP, *A.* 19, 29) oder Itamalsäure $C_5H_8O_5$ (SWARTS). Aus Citronensäure und reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser bei 160° (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867, 264). Aus Akonitsäure und Wasser bei 180° (PEBAL, *A.* 98, 94). — *Darstellung.* Citrakonsäureanhydrid wird mit 2—3 Vol. Wasser 6—8 Stunden lang auf 150° erhitzt und der Röhreninhalt in flache Schalen ausgegossen. Die von der auskrystallisirten Itakonsäure abgegossene Mutterlauge, welche beim Concentriren keine Krystalle mehr giebt, wird auf's neue mit Wasser erhitzt. (FITTIG, *A.* 188, 72; WILM, *A.* 141, 28).

Rhombenoktaëder. Schmelzp.: 161°. Spec. Gew. 1,573—1,632 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°, in 12 Thln. Wasser von 20°, in 4 Thln. Alkohol (von 88%) bei 15° (BAUP). Löslich in Aether. Verbindet sich mit Chlor, Brom, HCl, HBr, HJ; mit unterchloriger Säure zu Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$. — Bei der Elektrolyse von Itakonsäure werden symmetrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$, Akrylsäure und Mesakonsäure erhalten (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 265). — Verhalten der Itakonsäure gegen Blausäure: BARBAGLIA, *B.* 7, 465. — Freie Itakonsäure wird durch Eisenchlorid wenig geröthet. Bei Siedehitze entsteht mit überschüssigem Eisenchlorid ein unlöslicher rothbrauner Niederschlag; itakonsaures Ammoniak giebt einen braunen Niederschlag, der sich mit dunkelrothbrauner Farbe in überschüssigem Eisenchlorid löst. Durch Kochen wird diese Lösung gefällt, der Niederschlag löst sich aber beim Erkalten. (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 263).

Salze: BAUP. — $NH_4.C_5H_5O_4$. Tafeln, löslich in 1,25 Thln. Wasser von 12°. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Nadeln. — $K.C_5H_5O_4 + H_2O$. Blätter (CRASSO, *A.* 34, 65). — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Nadeln, löslich in 45 Thln. Wasser von 18°, nicht reichlicher in heifsem Wasser; — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$ löslich in 13 Thln. Wasser von 12°. — $Sr.C_5H_4O_4 + H_2O$. (CRASSO). — $Ba.C_5H_4O_4 + H_2O$ (CR.); — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + H_2O$. — $Pb.C_5H_4O_4 + H_2O$. Pulver; — $Pb.C_5H_4O_4 + PbO$ (OTTO, *A.* 127, 181). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Pulver, kaum löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_4O_4$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (SWARTS, *J.* 1873, 579). — Siedep.: 230°. Geht nach einigen Tagen in eine zähe polymere Modifikation über, die bei der Destillation wieder den ursprünglichen Ester und beim Verseifen, ebenso wie der Letztere, nur Itakonsäure giebt. Beim Behandeln von Itakonsäure mit Alkohol und Salzsäure entsteht Mesakonsäureester und nur wenig Itakonsäureester (SWARTS).

Anhydrid $C_5H_4O_3$. *Bildung.* Findet sich unter den Destillationsprodukten der Citronensäure (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1542); bildet sich beim Erwärmen von Itakonsäure (A. *B.* 13, 1539) oder itakonsaurem Silber (MARKOWNIKOW, *B.* 13, 1844) mit Chloracetyl. Rhombische Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 68°. Siedet unzersetzt bei 139—140° bei 30 mm. Wandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citrakonsäureanhydrid um. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$; sehr wenig in kaltem Aether. Verbindet sich mit Wasser (viel rascher als Citrakonsäureanhydrid) zu Itakonsäure.

Chloritakonsäure $C_5H_5ClO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonsäure [illegible] mit Salzsäure (SWARTS, *J.* 1873, 584). — Krystallinische Krusten, in Wasser wenig löslich. Geht beim Kochen mit Wasser in Akonsäure über.

Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und HBr; — [illegible] trocknen Destillation von Itadibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$. (SWARTS, [illegible] 584). — Krystallwarzen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt [illegible] Zersetzung. Wird durch kochendes Wasser oder Alkalien in HBr und [illegible] Zink oder Zinn reduciren die wässrige Lösung zu Itakonsäure.

$$CH_3.\overset{CO_2H}{\dot{C}H}.C.CO_2H$$

2. **Citrakonsäure** $CH_3.\dot{C}H.C.CO_2H$ (?) (with CO_2H above). *Bildung.* Bei der [illegible]

säure (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 21, 100) oder Itakonsäure (CRASSO, *A.* 34, 68), Milchsäure ENGELHARDT, *A.* 70, 243 und 246), Citramalsäure $C_5H_8O_5$ (CARIUS, *A.* 129, 160), Oxypyroweinsäure $C_5H_8O_5$ (DEMARÇAY, *B.* 9, 962). Aus Citronensäure und HJ, neben CO_2 und wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *A.* 139, 269). — *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Citronensäure wird (in Antheilen zu 100 g) möglichst rasch destillirt, bis hellbraune Flüssigkeit übergeht. Durch wiederholte Rektifikation wird reines Citrakonsäureanhydrid dargestellt und dies mit Wasser verbunden. (KEKULÉ, Lehrb. 2, 319 u. 320; WILM, *A.* 141, 28).

Vierseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 80°. Spec. Gew. = 1,617 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Zerfliefslich. Löslich in 0,42 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Itakonsäure über. — Bei der Elektrolyse von citrakonsaurem Kalium tritt gewöhnliches Allylen $CH_3.C:CH$ auf, neben wenig Akrylsäure und Mesakonsäure (AARLAND, *J. pr.* (2) 7, 142). — Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Citrabrombrenzweinsäure $C_5H_7ClO_4$. Beim Kochen mit HCl, HBr oder HJ (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 94) wird Mesakonsäure gebildet (FITTIG, *A.* 188, 77 und 80). — Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Mesakonsäure und Oxalsäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 265), mit concentrirter Salpetersäure werden Eulyt und Dyslyt erhalten (BAUP, *A.* 81, 96). — Chlor in wässriges citrakonsaures Natrium geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ und daneben Chlormethakrylsäure $C_4H_5ClO_2$, offenbar durch Zersetzung zunächst gebildeter Citradichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$ entstanden. Durch überschüssiges Chlor entstehen dann (aus der Chlormethakrylsäure) Trichlorisobuttersäure $C_4H_5Cl_3O_2$ (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8, 87) und Trichloraceton $C_3H_3Cl_3O$ (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 369). — Brom, in eine wässrige Lösung von citrakonsaurem Kalium eingetragen, erzeugt Dibrombuttersäure und bei überschüssigem Kali Dibrompropionsäure (CAHOURS, *A.* 64, 353).

Freie Citrakonsäure wird von Eisenchlorid in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen mit überschüssigem Eisenchlorid entsteht eine braunrothe Färbung, die beim Erkalten verschwindet. Citrakonsaures Ammoniak färbt sich mit Eisenchlorid roth, beim Kochen fällt ein Niederschlag aus, der beim Erkalten sich löst. Stark überschüssiges Eisenchlorid erzeugt in der Hitze nur eine rothe Färbung (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 263).

Salze: CRASSO, *A.* 34, 71. — $NH_4.C_5H_5O_4$. — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Tafeln (FITTIG, *A.* 188, 65, vgl. KÄMMERER, *A.* 148, 326); — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. — $Sr(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. — $Ba.C_5H_4O_4 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen, schwerlöslich in heifsem Wasser (ENGELHARDT, *A.* 70, 246). — $Pb.C_5H_4O_4$. Fällt bei Siedehitze als sandiger wasserfreier Niederschlag aus. Beim Fällen in der Kälte entsteht ein gallertartiger Niederschlag mit $2H_2O$. — $Pb(C_5H_5O_4)_2$. Krystalldrusen (DUMAS, *A.* 8, 19; GOTTLIEB, *A.* 77, 267). — $Pb.C_5H_4O_4 + PbO$. Weifses, in Wasser fast unlösliches Krystallmehl (CRASSO; OTTO, *A.* 121, 181). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen Nadeln, aus kalter Lösung in Säulen mit $1H_2O$.

Chlorid der Citrakonsäure $C_5H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus dem Anhydrid und PCl_5 (GERHARDT; CHIOZZA, *A.* 87, 294). — Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 175°. Spec. Gew. = 1,4 bei 15°.

Anhydrid $C_5H_4O_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Citrakonsäure oder Citronensäure. — Siedep.: 213—214° (i. D.); 122° bei 43 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1542). Spec. Gew. = 1,241 bei 14°. Geht bei anhaltendem Kochen, zum Theil auch schon bei der Destillation, in Xeronsäureanhydrid $C_8H_{10}O_3$ über (FITTIG, *A.* 188, 64). $2C_5H_4O_3 + H_2O = C_8H_{10}O_3 + 2CO_2$.

Citrakonimid $C_5H_4O_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem citrakonsaurem Ammoniak auf 180° (GOTTLIEB, *A.* 77, 274). — Zähe Masse, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in kochendem und scheidet sich beim Erkalten in allmählich erstarrenden Tropfen aus. Geht beim Kochen mit Ammoniak in Citrakonaminsäure $C_5H_7NO_3$ über.

Chlorcitrakonsäure $C_5H_5ClO_4$. *Bildung.* Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ zerfällt bei der trocknen Destillation in Wasser und Chlorcitrakonsäureanhydrid (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8, 73). Ebenso verhält sich Citradichlorbrenzweinsäure (SWARTS, *J.* 1873, 582). — Die freie Säure existirt nicht: beim Zerlegen ihrer Salze (des Baryumsalzes mit Schwefelsäure) wird sofort das Anhydrid in Freiheit gesetzt. — Durch Zink- und Salzsäure wird die Säure in Brenzweinsäure übergeführt (G.).

$Ca.C_5H_3ClO_4$. Mikroskopische Warzen, wenig löslich in Wasser (S.). — $Ba.C_5H_3ClO_4 + 3^1/_2H_2O$ (G.) $+ 4H_2O$ (S.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, noch weniger in Weingeist. — $Pb.C_5H_3ClO_4$. Amorphes, wenig lösliches Pulver. — $Ag_2.C_5H_3ClO_4$. Sehr kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich. In der Wärme ziemlich beständig. — $Ag.C_5H_4ClO_4$. Kleine Prismen.

Anhydrid $C_5H_3ClO_3$. Blättchen. Schmelzp.: 98—100°. Siedet unzersetzt bei 212° (S.). Sublimirt bei niederer Temperatur. Löst sich langsam in Wasser, in Chlorcitrakonsäure übergehend. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Bromcitrakonsäure $C_5H_5BrO_4$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Brom auf 140° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 351); bei der Destillation von Citradibrombrenzweinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97); beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit Brom und Wasser auf 120° (LAGERMARK, *Z.* 1870, 299; FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 19); das Silbersalz der Bromcitrakonsäure entsteht beim Eintragen von Ag_2O in eine kalte, verdünnte Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 31, 252; 32, 388).

Die freie Bromcitrakonsäure erhält man beim Lösen des Anhydrids in heifsem Wasser. Sie geht schon beim Eindampfen im Wasserbade, und selbst beim Stehen über Schwefelsäure, in Anhydrid über. Von Natriumamalgam wird sie in Brenzweinsäure übergeführt (L.). — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung (F., K.).

Salze: LAGERMARCK. — $(NH_4)_2.C_5H_3BrO_4$. — $K_2.C_5H_3BrO_4$. Zerfliefsliche, krystallinische Masse. — $Ca.C_5H_3BrO_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, daraus durch absoluten Alkohol fällbar. Scheidet sich aus heifser, concentrirter Lösung in charakteristischen Krystallen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ ab (F., K.). — $Ba.C_5H_3BrO_4 + H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in der Hitze in feinen Nadeln ab, die sich später zu Blättern zusammenlegen (F., K.). — $Ag_2.C_5H_3BrO_4$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser bräunt (L.; B.). Unlöslich in Wasser (L.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in CO_2 und Allylen $CH_3.C:CH$ (B.).

Anhydrid $C_5H_3BrO_3$. Bromcitrakonsäure geht schon beim Abdampfen der wässrigen Lösung oder beim Stehen über Schwefelsäure in das Anhydrid über. (KEKULÉ). — *Darstellung.* Man erhitzt je 10 g Brenzweinsäure, 8 ccm Brom und 10 ccm Wasser 42 Stunden lang auf 120° oder 9 Stunden lang auf 133—134°. Im letztern Falle ist die Ausbeute kleiner durch sekundäre Zersetzungsprodukte (CO_2 u. a.) (BOURGOIN, *Bl.* 28, 99).

Grofse Blätter (aus CS_2). Schmelzp.: 99—100°. (F., K.). Siedep.: 220° (L.). Spec. Gew. = 1,935 bei 23° (gegen Wasser von 4°) (B.). Wenig löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in heifsem, leicht in heifsem Schwefelkohlenstoff, wenig in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Eulyt und **Dyslyt.** *Bildung.* Aus Citrakonsäure und conc. Salpetersäure (BAUP, *A.* 81, 102). — *Darstellung.* 10 g Citrakonsäure werden mit 15 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erwärmt, bis die Reaktion beginnt, nach deren Beendigung man mit Wasser fällt. Das ausgeschiedene Oel wäscht man mit Wasser, bringt es durch Umrühren zum [illegible] und unterwirft es einer fraktionirten Krystallisation aus Alkohol. Zunächst krystallisirt Dyslyt (BASSETT, *Z.* 1871, 701).

Dyslyt $C_8H_6N_4O_8$. Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 189°. Löslich [illegible] 2200 Thln. Alkohol (von 88%) und in 1500 Thln. Alkohol (von 97%). In Wasser [illegible]lich. Giebt mit alkoholischem Kali salpetrigsaures Salz.

Eulyt $C_8H_6N_4O_7$. Krystallisirt aus Chloroform in grofsen Prismen. [illegible] Sublimirbar (?). Löslich bei 10° in 170 Thln. Alkohol (88%) und in [illegible] Wird von alkoholischem Kali unter Bildung von salpetrigsaurem [illegible] Harz zersetzt.

3. **Mesakonsäure** $CH_3.C\langle{}^{CO_2H}_{CH.CO_2H}$ *Bildung.* Beim [illegible] mit verdünnter Salpetersäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 268), conc. HJ [illegible] HBr (FITTIG). — Beim Erhitzen einer conc. wässrigen [illegible] konsäure auf 180—200° (SWARTS, *J.* 1873, 579). — Aus [illegible] säure mit Jodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, *Z.* [illegible] verdampft ein Gemenge von 2 Thln. Citrakonsäureanhydrid, [illegible] säure (spec. Gew. = 1,074 d. h. 1 Thl. conc. Säure und [illegible] Entwickelung rother Dämpfe. Die abgeschiedene Säure [illegible] (FITTIG, *A.* 188, 73).

Krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, [illegible] von 18° lösen 2,7 Thle. und bei Siedehitze 117 [illegible] Löslich in 38 Thln. Wasser von 14° und in [illegible] Weingeist (von 90%) lösen bei 17° 30 [illegible] (P.). 1 Thl. Säure löst sich in 2,6 Thln. [illegible] 202° (SWARTS). Sublimirt unzersetzt — [illegible] in der Kälte, wohl aber beim Erhitzen auf [illegible] Ebenso verhält sich Mesakonsäure [illegible] verbindet sich Mesakonsäure, erst in der [illegible] Chlor in wässrige Mesakonsäure [illegible] entsteht, neben Trichloraceton, [illegible]

mesakonsaurem Natrium (MORAWSKI, *J.* 1874, 616; 1875, 543). — Bei der Elektrolyse von mesakonsaurem Kalium tritt gewöhnliches Allylen $CH_3.C:CH$ auf (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). — Mesakonsäure färbt sich wenig mit Eisenchlorid. Beim Kochen entsteht ein gelatinöser, braungelber Niederschlag, der sich beim Erkalten löst. Mesakonsaures Ammoniak giebt einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich weder beim Kochen, noch in überschüssigem Eisenchlorid löst (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 264).

Salze: PEBAL. — $NH_4.C_5H_5O_4$. Sehr kleine Prismen, löslich in 8 Thln. Wasser von 15° (BAUP). — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Sehr kleine Nadeln, löslich in 16,5 Thln. Wasser von 20°. Unlöslich in Alkohol (B.). — $Ba.C_5H_4O_4 + 4H_2O$. Monokline Krystalle, ziemlich leicht in Wasser löslich; — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen oder Tafeln. — $Pb.C_5H_4O_4 + 1^1/_2H_2O$. Fällt in der Kälte krystallinisch aus. Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Fällen in der Siedehitze ist das Salz harzartig und hält nur $1H_2O$; — $Pb(C_5H_5O_4)_2$ (bei 100°), kleine Nadeln. — Essigmesakonsaures Blei. $2Pb.C_5H_4O_4 + Pb(OH).C_2H_3O_2 + PbO$. Durch Fällen von mesakonsaurem Salz mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 182). — $Cu.C_5H_4O_4 + 2H_2O$ (B.). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Käsiger Niederschlag; — $Ag.C_5H_5O_4$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_4O_4$. *Darstellung.* Aus Mesakonsäure, Alkohol und Schwefelsäure (PEBAL). — Siedep.: 220° bei 737 mm. Spec. Gew. = 1,043 bei 20°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem.

4. **Crotakonsäure** $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* β-Chlor-α-Crotonsäure (S. 364) wird mit Cyankalium in Cyancrotonsäure übergeführt und diese mit Salzsäure zerlegt (CLAUS, *A.* 191, 74). $C_4H_4ClO_2.C_2H_5 + KCN + H_2O = C_4H_5(CN)O_2 + KCl + C_2H_5OH$ und $C_4H_5(CN)O_2 + 2H_2O = C_5H_6O_4 + NH_3$. — Die Säure bildet undeutliche, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 119°. Zerfällt über 130° in CO_2 und Crotonsäure. Verbindet sich mit HBr zu einer Säure $C_5H_7BrO_4$.

$NH_4.C_5H_5O_4$. — $K_2C_5H_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; — $K.C_5H_5O_4 + 2H_2O$. — $Pb.C_5H_4O_4$. Pulver, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Flockiger Niederschlag.

Methylester $(CH_3)_2.C_5H_4O_4$. Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Flüssig, nicht flüchtig. Spec. Gew. = 1,14 bei 15°.

5. **Säure** $C_5H_4Cl_2O_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Mutterlauge von der Darstellung der Trichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$ mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 177, 288). Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und schüttelt mit Aether aus.

Prismatische Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Zerfliefst in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und Kupfersalze, kann aber mit Alkalien ohne Zersetzung erhitzt werden. Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt.

$Ca(C_5H_3Cl_2O_4)_2$. Mikroskopische Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba.C_5H_2Cl_2O_4 + H_2O$. Blättchen. Wird beim Neutralisiren der Säure mit Aetzbaryt erhalten. Neutralisirt man die Säure mit $BaCO_3$, so entsteht $Ba(C_5H_3Cl_2O_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln.

3. Säuren $C_6H_8O_4$.

1. **Hydromukonsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ mit Natriumamalgam (BODE, *A.* 132, 98). — Lange Säulen. Schmelzp.: 195°. Löslich in 110 Thln. Wasser von 16°, leicht in heifsem und in Weingeist, schwerer in Aether. Wird von Natriumamalgam in Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ übergeführt (LIMPRICHT, *A.* 165, 263). — Bringt man (1 Mol.) Brom in eine heifse wässrige Lösung von Hydromukonsäure, so entstehen Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ und Dibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$. Lässt man überschüssiges Brom einwirken, so wird Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$ erhalten und beim Erhitzen von Hydromukonsäure mit (3 Mol.) Brom im Rohr auf 100° Tetrabromadipinsäure $C_6H_6Br_4O_4$. Bei der Einwirkung von (1 Mol.) Brom auf eine warme Lösung von Hydromukonsäure in Eisessig entsteht Isodibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$ (LIMPRICHT). — Die Salze der Hydromukonsäure sind meist lösliche, amorphe oder undeutlich krystallisirende Verbindungen. — $Zn.C_6H_6O_4$. Amorph, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

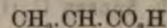
Die Hydromukonsäure ätherificirt sich äufserst leicht schon beim Kochen mit Alkohol.

Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4 + H_2O$. *Bildung.* Aus Hydromukonsäure, in heifser, wässriger Lösung, und (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 265). — Prismen. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Wird von Silberoxyd in Oxyhydromukonsäure $C_6H_8O_5$ übergeführt.

2. **Diakrylsäure** *Bildung.* Die paradipimalsauren Salze $Me'_2.C_6H_8O_5$ gehen

bei 200—250° in Diakrylate $Me''_2.C_6H_6O_4$ über. Letztere nehmen an feuchter Luft begierig Wasser auf und gehen wieder in Paradipimalate über (WISLICENUS, *A.* 174, 293).

$Na_2.C_6H_6O_4$. Amorph, sehr zerfließlich. — $Ca.C_6H_6O_4$. Lässt sich auch durch Erhitzen von hydrakrylsaurem Calcium $Ca(C_3H_5O_3)_2$ auf 220° darstellen. — $Ba.C_6H_6O_4$. —



3. **Tetrylendicarbonsäure** (Homoitakonsäure) $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ CO_2H.\dot{C}H.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht in sehr kleiner Menge, neben viel α-Aethylmilchsäure und Aethylmilchsäure-Ester, bei der Einwirkung von trocknem Natriumalkoholat auf α-Chlorpropionsäure-Ester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, Ж. 12, 449). $2C_3H_4ClO_2.C_2H_5 - 2HCl = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$.

Die freie Säure wird durch Kochen des Aethylesters mit rauchender Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 170—171°. Sublimirt in feinen Nadeln. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Nimmt direkt kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom werden CO_2 und HBr gebildet. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Bildet kein Anhydrid; zersetzt sich bei der Destillation. Verbindet sich nicht mit HBr oder HJ. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—160° entstehen jodfreie Säuren. — Die Salze krystallisiren meist schwer.

Das Natriumsalz ist ein Syrup. — $Pb.C_6H_4O_4 + {}^1/_2H_2O$. Krystallrinden; einmal ausgeschieden löst sich das Salz sehr schwer in Wasser. — $Ag_2\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Methylester $(CH_3)_2.C_6H_6O_4$. Siedep.: 220°.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_6O_4$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 230°.

4. **Allylmalonsäure** $CH(C_3H_5)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Natriummalonsäureester $CH(Na)(CO_2C_2H_5)_2$ und Jodallyl (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 168).

Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Schmelzp.: 103°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Allylessigsäure $C_5H_8O_2$. — Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

$Ca.C_6H_6O_4$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. — $Ag_2\bar{A}$. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 60° und zersetzt sich bei 100° vollständig.

Aethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 219—221°. Spec. Gew. = 1,017 bei 16° (gegen Wasser von 15°).

4. Säuren $C_8H_{12}O_4$.

1. **Xeronsäure** $\begin{matrix} CH_2.C(CH_3).CO_2H \\ \dot{C}H_2.\dot{C}(CH_3).CO_2H. \end{matrix}$ *Bildung.* Xeronsäureanhydrid entsteht beim anhaltenden Kochen von Citrakonsäureanhydrid, daher auch schon bei der Destillation der Citronensäure (FITTIG, *A.* 188, 59). Das rohe Anhydrid wird mit Wasserdampf überdestillirt und das Destillat mit Wasser und $CaCO_3$ gelinde digerirt. Man filtrirt und erhitzt zum Sieden wobei xeronsaures Calcium niederfällt.

Die freie Säure scheint nicht zu existiren; aus den Salzen wird durch Mineralsäuren das Anhydrid in Freiheit gesetzt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf die Säure. Auch mit Brom verbindet sie sich nicht.

$Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$ (Charakteristisches Salz). Neutrales xeronsaures Ammoniak giebt mit Chlorcalcium erst beim Kochen einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das gefällte Salz löst sich beim Erkalten kaum auf. Bei 130—140° entweicht nur ${}^1/_2H_2O$. — $Ba.C_8H_{10}O_4 + {}^1/_2H_2O$. Dem Calciumsalze ähnlich. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Pulveriger Niederse wenig löslich in siedendem Wasser.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. Flüssig. Siedep.: 242° (i. D.). Erstarrt nicht bei —1[illegible] Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwerer als Wasser. Löst sich wenig in kaltem leichter in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Hexahydrophtalsäure** *Bildung.* Beim Erhitzen von Dihydrophtalsäur mit Jodwasserstoffsäure auf 240—250° (MIZERSKI, *B.* 4, 558); beim Behandeln hydrophtalsäure $C_8H_{10}O_8$ mit HJ oder mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* [illegible]

Kleine Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 203—205° (B.). Schwer Wasser, etwas leichter in heifsem. — Giebt mit Baryumacetat nur bei krystallinischen Niederschlag.

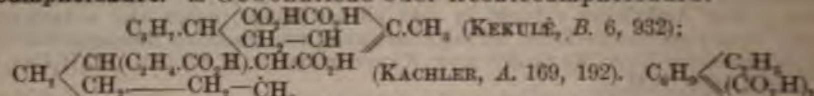
$Pb.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Bleiacetat erzeugt in einer kalten, wässrigen amorphen, bei Siedehitze, einen aus Blättchen bestehenden und in Essigs[illegible]

3. **Säure** $C_8H_{12}O_4$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von trocknem Natriumalkoholat auf α-Brombuttersäure-Ester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW. *Ж.* 12, 460). — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{10}O_4$. Siedep.: 250—253°.

5. Säuren $C_{10}H_{16}O_4$.

Camphersäure. a. Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure:



(Tetrahydroäthylbenzoldicarbonsäure) (WREDEN, *B.* 10, 714). *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Campher $C_{10}H_{16}O$ oder Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (KACHLER, *A.* 162, 262) mit conc. Salpetersäure. — *Darstellung.* Man erhitzt 150 g Campher (50 Stunden lang) im Wasserbade mit 2 Litern Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,27 (2 Vol. käufliche Säure und 1 Vol. Wasser) in einem Kolben (von 8 Pfund Inhalt), an den ein Glasrohr vermittelst Gypsbrei angefügt ist. Sind die Dämpfe im Glasrohr nur noch schwach gefärbt, so concentrirt man den Kolbeninhalt, bindet die ausgeschiedene Säure an Natron, zerlegt das Salz mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (WREDEN, *A.* 163, 323). Ausbeute: 48—53% vom angewandten Campher.

Blättchen oder Säulen; monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 640). Schmelzp.: 175—178° (FITTIG, TOLLENS, *A.* 129, 372); 187° (cor.) (RIBAN); 178° (cor. 180,7°) (KACHLER, *A.* 197, 92). Spec. Gew. = 1,193 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Molekulares Drehungsvermögen = + 38,87° (BOUCHARDAT, *A.* 72, 168). — Zerfällt bei Erhitzen in Anhydrid und Wasser. — Bei der Elektrolyse von camphersaurem Kalium entweicht am + Pol Kohlenoxyd mit wenig Kohlensäure und Sauerstoff, am — Pol Wasserstoff (BOURGOIN, *J.* 1868, 570). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° geht Camphersäure in Mesocamphersäure über. Bei 280° entsteht eine neue Säure, wahrscheinlich Paracamphersäure (JUNGFLEISCH, *J.* 1873, 631). — Erhitzt man Camphersäure mit rauchender Salzsäure auf 200°, so entstehen die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16}, neben CO und CO_2. $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{16} + 2CO_2$; $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14} + H_2O + CO_2 + CO$ (WREDEN, *A.* 187, 169). — Bei 12stündigem Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm destillirter Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht Tetrahydroisoxylol C_8H_{14} (Siedep.: 119°). Wendet man auf je 4 g Camphersäure 8 ccm Jodwasserstoff (spec. Gew. = 1,7) an, so entsteht Hexahydroisoxylol C_8H_{16} (Siedep.: 117—120°); ebenso mit bei 0° gesättigter Säure beim Erhitzen auf 130° (WREDEN, *A.* 187, 156). — Beim Erhitzen mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195—200° entstehen: CO, C_8H_{14} (Siedep.: 119°) und ein bei 250° siedendes Oel (spec. Gew. = 0,889 bei 21°) (GILLE, *Gm.* VII [1], 411). — Bei der Destillation von Camphersäure oder campheraminsaurem Ammoniak mit Chlorzink wird Tetrahydroisoxylol C_8H_{14}, bei der Destillation des Ammoniaksalzes mit Phosphorsäure Camphoterben $C_{20}H_{32}$, neben wenig Tetrahydroisoxylol, gebildet (BALLO, *A.* 197, 322). — Beim Erwärmen von Camphersäure mit conc. Schwefelsäure entstehen CO und Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6$. — Durch anhaltendes Kochen mit conc. Salpetersäure geht Camphersäure in Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ über. — Beim Erhitzen von Camphersäure oder deren Anhydrid mit Brom, im Rohr, entstehen zunächst Additionsprodukte und bei weiterem Erhitzen Bromcamphersäure, resp. deren Anhydrid (WREDEN, *A.* 163, 330). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Camphersäure (MEYER, *B.* 3, 118). — Beim Schmelzen mit Kali entstehen Buttersäure, Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ und eine Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (HLASIWETZ, GRABOWSKY, *A.* 145, 205). Destillirt man Camphersäure mit Natronkalke bei niederer Temperatur, so entsteht Camphersäureanhydrid, in höherer Temperatur tritt Spaltung in CO_2 und Phoron $C_9H_{14}O$ ein (MEYER, *B.* 3, 117). Camphersaurer Kalk zerfällt beim Destilliren in $CaCO_3$ und Phoron (GERHARDT, LIÈS, *A.* 72, 293). Camphersaures Blei zerfällt bei der Destillation in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid, neben sehr wenig Phoron (BOUCSEIN, *J.* 1855, 470). — Camphersaures Kupfer spaltet sich bei 200° in Camphersäureanhydrid, Wasser und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedep.: 105°) (MOITESSIER, *J.* 1866, 410). $Cu.C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{14} + 2CO_2 + Cu$.

Löslichkeit der Camphersäure. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 0,625 Thle. Säure (BOURGOIN, *J.* 1868, 571). Löslich in 10—12 Thln. kochendem Wasser (BOUILLON, BUCHHOLZ, KOSEGARTEN). Löslich in 0,89 Thln. Weingeist bei 12,5° und in 0,68 Thln. bei 62,5° (BRANDES, *Berz. J.* 4, 193). — Unlöslich in CS_2.

Salze: BRANDES; KEMPER *J.* 1862, 270; 1864, 402. — $(NH_4)_2.C_{10}H_{14}O_4$: — $NH_4.C_{20}H_{31}O_8 + 3H_2O$ (?) (MALAGUTI). — Aethylaminsalz $(NH_3.C_2H_5)_2.C_{10}H_{16}O_4$. Kleine Nadeln

(WALLACH, KAMENSKI, *B.* 13, 520). — $Li_2.C_{10}H_{14}O_4$. Pulver, löslich in 1 Thl. Wasser (K.). — $Na_2.C_{10}H_{14}O_4$. Undeutliche, zerfließliche Krystalle. — $K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Zerfließlich. — $Mg.C_{10}H_{14}O_4 + 7^1/_2H_2O$. Dünne Tafeln, löslich in 2,5 Thln. Wasser von 20°. Krystallisirt auch mit $12H_2O$ und mit $13^1/_2H_2O$ (K.). — $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2H_2O$, löslich in 12—15 Thln. Wasser (K.); — $Ca.(C_{10}H_{15}O_4)_2$ krystallisirt wasserfrei in großen Säulen und mit $7H_2O$ in Krusten: — $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 8H_2O$ (K.). — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln, löslich in 1 Thl. Wasser; — $Ba.(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2H_2O$. Säulen, löslich in 50 Thln. siedendem und in 120 Thln. kaltem Wasser (K.). — $Zn.C_{10}H_{14}O_4$. Schwerlösliches Pulver (K.). — $Pb.C_{10}H_{14}O_4$. Unlöslicher Niederschlag. — $Cu.C_{10}H_{14}O_4$. Hellgrüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$.

Methylcamphersäure $CH_3.H.C_{10}H_{14}O_4$. *Darstellung.* Man destillirt 2 Thle. Camphersäure mit 4 Thln. Holzgeist und 1 Thl. conc. Schwefelsäure, gießt das Destillat zurück und wiederholt die Destillation ebenso noch zweimal. Dann vermischt man den Retortenrückstand mit Wasser und lässt das ausgefällte und gewaschene Oel stehen, bis es krystallinisch geworden ist (LOIR *A. ch.* [3] 38, 483).

Rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Camphersäureanhydrid. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Drehungsvermögen = 51,4°. Die Säure giebt mit Blei- oder Kupferacetat Niederschläge.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Aethylcamphersäure (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 64, 152). Man löst das Destillat in Alkohol, lässt das Camphersäureanhydrid auskrystallisiren und fällt die Mutterlauge mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 285—287°. Spec. Gew. = 1,029 bei 16°. Unlöslich in Wasser. Wird von Chloracetyl nicht angegriffen (MEYER, *B.* 3, 118).

Dichloräthylester $(C_2H_3Cl_2)_2.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Camphersäureester (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 70, 360). — Oelig. Spec. Gew. = 1,386 bei 14°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Essigsäure, Camphersäure und Alkohol.

Aethylcamphersäure $C_2H_5.H.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung* wie Methylcamphersäure (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 44, 151). — Syrup. Spec. Gew. = 1,095 bei 20,5°. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei der Destillation in neutralen Ester und Camphersäureanhydrid. $2C_2H_5.H.C_{10}H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{10}H_{14}O_4 + C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$.

$Ag.C_2H_5.C_{10}H_{14}O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Camphersäurechlorid $C_{10}H_{14}O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus Camphersäure (2 Mol.) PCl_5 (MOITESSIER, *A.* 120. 252). — Gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, wird bei 200° total zersetzt. Zersetzt sich langsam mit kaltem Wasser.

Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Camphersäure; aus Camphersäure und (1 Mol.) PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 294). Beim Lösen von Camphersäure in viel conc. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (WALTER). — *Darstellung.* Man kocht Camphersäure mit Chloracetyl (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1881).

Lange, rhombische (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 86) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217°. Siedet oberhalb 270° unzersetzt. Spec. Gew. = 1,194 bei 20,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Camphersäure über. Bildet mit Ammoniak campheraminsaures Ammoniak. $[\alpha]_D = -7°7'$ (in C_6H_6 gelöst) (MONTGOLFIER).

Camphorylsuperoxyd $C_{10}H_{14}O_4$ (?). *Bildung.* Aus Camphersäureanhydrid und Baryumsuperoxyd (BRODIE, *A.* 129, 284). — Nur in Lösung bekannt. Bleicht Indigo, entwickelt mit Salzsäure Chlor, entfärbt nicht Uebermangansäure. Zerfällt beim Kochen in Sauerstoff und Camphersäure.

Camphersäureamid $C_{10}H_4O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Ammoniakgas (MOITESSIER, *A.* 120, 253). — Zähe Masse; erstarrt nach einigen Wochen zu einer Masse mit krystallinischem Bruche. Löslich in Aether und Alkohol. — Bildet sich auch beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Alkohol (?) (LAURENT).

Campheraminsäure $NH_2.C_{10}H_{14}O_2.OH$. *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas in eine kochende Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt campheraminsaures Ammoniak, das man mit Salzsäure zerlegt (LAURENT, *A.* 60, 326).

Rechtwinklige Prismen, ziemlich löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, leichter in Weingeist. — Das Ammoniaksalz giebt bei der Destillation Campherimid $C_{10}H_{14}O_2.NH$. Erhitzt man es aber mit trocknem Chlorzink, so entsteht Tetrahydroisoxylol C_8H_{14} und etwas Camphoterben $C_{20}H_{32}$ (BALLO).

$NH_4.C_{10}H_{16}NO_3 + H_2O$. Schmilzt bei 100°. — $Pb(C_{10}H_{16}NO_3)_2$. Das Ammoni... in wässriger Lösung nicht von Bleizucker gefällt. Aus conc. alkoholischen Lösung... Körper scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln ab. — $Ag.C_{10}H_{16}NO_3$. *Darstellung* ... beim Bleisalz. — Nadeln.

Campherimid $C_{10}H_{14}O_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von campher... Ammoniak auf 150—160° (LAURENT). — Blättchen oder sechsseitige Tafeln (aus ... Siedet unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmilzt im zugeschm... Rohre bei 180° (BALLO, *A.* 197, 332).

Camphersäure-Aethylimid $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Be... trocknen Destillation von camphersaurem Aethylamin und beim Behandeln dies... mit PCl_5 (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 164). — Krystalle (aus Alkohol). Schm... 49—50°; Siedep.: 275—276°.

Champheräthylimid - Aethylimidin $C_{14}H_{24}N_2O = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(N.C_2H_5)}\rangle$... *Bildung.* Beim Behandeln von camphersaurem Aethylamin mit 4 Mol. PCl_5 (WALL... KAMENSKI, *B.* 13, 520). — Durch Ueberleiten von Aethylamin über Campheräth... Chlorid (durch Vermischen gleicher Moleküle Campheräthylimid und PCl_5 be... $C_8H_{14}\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle N.C_2H_5 + NH_2.CH_5 = C_{14}H_{24}N_2O + 2HCl$. — Zur Reinigung wird die ... Base in Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt das ... reine salzsaure Salz aus (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 162). — Flüssig. Siedep.: 28... Spec. Gew. = 1,01 bei 20°. Fast unlöslich in Wasser. Starke Base. Zerfällt bei ... hitzen mit Salzsäure auf 200° in Aethylamin und Camphersäure-Aethylimid; wird ... durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht verändert.

$C_{14}H_{24}N_2O.HCl$. Zerfließlich, krystallinisch. — $(C_{14}H_{24}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Spiessige ... (aus verdünntem Alkohol). — $C_{14}H_{24}N_2O.HJ$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nade...

Aethylderivat $C_{14}H_{24}N_2O.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $C_{14}H_{24}N_2O$ und C_2H_5J bei ... (W., K.). — Das Jodid ist schwer löslich in Aether und schmilzt unter Zersetzung ... 244—245°.

Camphersäurenitril $C_{10}H_{14}N_2 = C_8H_{14}(CN)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Me... neben den Kohlenwasserstoffen C_8H_{14} und $C_{20}H_{32}$, bei der Destillation von campher... saurem Ammoniak mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 334). — Krystallinisch. Sublimirt ... vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$. *Bildung.* Camphersäure und ihr ... hydrid verbinden sich beim Erhitzen, im Rohr, mit Brom zu Additionsprodukten $C_{10}H_{16}$... resp. $C_{10}H_{14}O_3Br_2$, die rubinrothe, lange Prismen bilden und an der Luft in Brom- ... Camphersäure (oder deren Anhydrid) zerfallen. Erhitzt man längere Zeit, so wird ... Bromcamphersäureanhydrid gebildet (WREDEN, *A.* 163, 330). — *Darstellung.* Je ... geschmolzenen Camphersäureanhydrids werden mit 20—25 g Brom auf 130° erhitzt, bis ... Masse homogen roth geworden ist, und dann bei 115° bis zur Farblosigkeit. Durch zeitw... Oeffnen der Röhren wird der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen. Die Krystalle werden ... gepresst und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt.

Dicke, kurze, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Ae... Krystallisirt aus siedendem Alkohol (von 95%) unter theilweiser Zersetzung. Geht ... Kochen mit Wasser oder durch Natriumamalgam in Oxycamphersäureanhy... $C_{10}H_{14}O_4$ über. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 150° entsteht Amidocamph... säureanhydrid $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$. — PCl_5 ist ohne Wirkung.

Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}(OH)O_3$. *Bildung* Bei anhaltendem Ko... von Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (WREDEN); aus Campholsäure und ... feuchten Broms bei 100° (KACHLER, *A.* 162, 264). — Nadeln. Schmelzp. 201°. Subl... von 110° an. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Krystallisirt aus Wasser mit ... Mol. Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht. Verhält sich wie eine einba... Säure. Giebt mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser Oxycamphersäureanhydrid rege... Beim Destilliren des Calciumsalzes, beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 18... mit HJ auf 150° tritt Spaltung in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Si... 119°) ein. $C_{10}H_{14}O_4 = 2CO_2 + C_8H_{14}$. Es ist derselbe Kohlenwasserstoff, der auch ... Camphersäure und HJ erhalten wird.

$Cd.(C_{10}H_{13}O_4)_2 + 3H_2O$. Prismen (W.).

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_{13}O_4$. *Bildung.* Aus Bromcamphersäureanhydrid und Al... bei 150°; aus Oxycamphersäureanhydrid, Alkohol und Salzsäure (WREDEN). — ...

Prismen. Schmelzp.: 63°. Beginnt unter 100° zu sublimiren. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., wenig in siedendem Wasser. Zerfällt mit conc. Kalilauge in Alkohol und Oxycamphersäureanhydrid.

Amidocamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$. *Bildung.* Bromcamphersäureanhydrid wird mit conc. Ammoniak so lange auf 150° erhitzt, bis in der Hitze alles gelöst ist. Das ausgeschiedene Amidoanhydrid wird aus Alkohol umkrystallisirt (WREDEN, *A.* 163, 339). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 208°. Sublimirt von 150° an. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Durch Salpetrigsäureanhydrid geht es in Oxycamphersäureanhydrid über. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Geht beim Kochen mit 10procentiger Kalilauge in Amidocamphersäure über und mit conc. Aetzkali in Oxycamphersäureanhydrid.

Amidocamphersäure $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidocamphersäureanhydrid mit 10 procentiger Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (WREDEN).

Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 160°, dabei in Amidocamphersäureanhydrid übergehend. In kaltem Alkohol leichter löslich als das Anhydrid. Schwer löslich in Aether und kochendem Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 85°. Von salpetriger Säure, conc. Salz- oder Schwefelsäure wird die Säure in Oxycamphersäureanhydrid übergeführt.

$Ca(C_{10}H_{16}NO_4)_2 + 2H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ein Salz $Ca.C_{10}H_{15}NO_4$ konnte nicht erhalten werden. — Das Kupfersalz bildet blaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Seine Lösung scheidet bei 60° Amidocamphersäureanhydrid aus.

Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Camphersäure mit conc. Schwefelsäure (WALTER, *A. ch.* [3] 9, 177). $C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + CO + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst Camphersäureanhydrid in überschüssiger conc. Schwefelsäure, erwärmt auf 65° und verdünnt mit Wasser, sobald die Entwickelung von CO nachgelassen hat. Die saure (filtrirte) Flüssigkeit schüttelt man mit Aether aus, wodurch Camphersäure und Mesocamphersäure entfernt werden. Dann wird durch Blei die Schwefelsäure ausgefällt, die Lösung durch H_2S entbleit und das Filtrat im Vacuum verdunstet (KACHLER, *A.* 169, 179).

Sechsseitige, trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642) Prismen. Schmelzp.: 160—165°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zweibasische Säure. — Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu $C_7H_{12}SO_7$ (Sulfopimelinsäure?) oxydirt. — Verhalten: KACHLER, l. c.

$(NH_4)_2.C_9H_{14}SO_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_{14}SO_6$. — $Ca.C_9H_{14}SO_6$. — $Ba.C_9H_{14}SO_6$. Gummi, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Pb.C_9H_{14}SO_6$. Amorph, leicht löslich in Wasser; — $Pb(C_9H_{15}SO_6)_2 + 4H_2O$. Rhombische (ZEPHAROVICH) Prismen (K.), löslich in Wasser. — $Cu.C_9H_{14}SO_6 + Ba.C_9H_{14}SO_6$. — $Ag_2.C_9H_{14}SO_6$. Krystallkrusten. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_9H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von sulfocamphersaurem Kalium mit (2 Thln.) Aetzkali (KACHLER). $C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + SO_2 + 2H_2O$. Man säuert die Schmelze mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether und destillirt den ätherischen Auszug. Monokline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Schmelzp.; 148°. Reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Reagirt nicht mit Chloracetyl. Verbindet sich direkt mit Brom (?).

b. **Linkscamphersäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Campher (aus dem Oel der Matricaria Parthenium L.) mit Salpetersäure (CHAUTARD, *J.* 1863, 556). — Verhält sich ganz wie gewöhnliche Camphersäure, dreht nur eben so viel nach links wie Letztere nach rechts.

c. **Inaktive Camphersäure** (Paracamphersäure) $C_6H_4(CH_3)_2.(CO_2H)_2$ (? WREDEN). *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Mengen Rechts- und Linkscamphersäure in conc. alkoholischer Lösung scheidet sich unter (bis zu 30° betragender) Temperaturerhöhung Paracamphersäure ab. Dieselbe Säure entsteht beim Oxydiren von inaktivem (Lavendelöl-) Campher mit Salpetersäure (CHAUTARD, *A.* 127, 121). — Krystallisirt schwierig. Weniger löslich als die isomeren Säuren. 100 Thle. Wasser lösen 1 Thl., 100 Thle. Alkohol 33 Thle. und 100 Thle. Aether 28 Thle. Säure. In Chloroform ist sie noch schwerer löslich. Das Baryumsalz bildet prismatische, in 10 Thln. Wasser lösliche Nadeln.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_{10}H_{14}O_4$. Siedep.: 270—275°, spec. Gew. = 1,03 bei 15°. Beim Zerlegen desselben mit alkoholischem Kali entsteht eine neue inaktive Säure, die pulverförmig, unkrystallisirbar und fast ganz unlöslich ist.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 25 Thle., 100 Thle. Aether lösen 4 Thle., 100 Thle. Alkohol 1,5 Thle. Anhydrid.

Eine inaktive (?) Camphersäure entsteht bei der Oxydation von inaktiven ... Campher (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 13, 1756). — Schmelzp.: 202° Das Anhydrid ... bei 223°.

d. **Mesocamphersäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von je 5 g Camphersäure ... 30 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,6) auf 150—160° oder bei 30stündigem ... von je 5 g Camphersäure mit 20 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140° (WREDEN, ... 163, 328); bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Camphersäure, neben ... camphersäure (KACHLER, *A.* 169, 179); bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ... pher, daher in kleiner Menge in der Mutterlauge von der Darstellung der Campher... (KACHLER, *A.* 191, 146). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf ... (neben Paracamphersäure?) (JUNGFLEISCH, *B.* 6, 680).

Krystallisirt undeutlich. Schmelzp.: 113°. Scheidet sich aus Alkohol und ... als Oel ab. In Wasser leichter löslich als gewöhnliche Camphersäure. Löst sich ... Schwefelsäure, ohne in Anhydrid überzugehen. Beim Erwärmen entsteht aber ... liche Sulfocamphersäure. — Beim Erhitzen entsteht aus Mesocamphersäure gewöhnl... Camphersäureanhydrid. — Bei anhaltendem Kochen mit ganz schwacher Salzsäure ... Mesocamphersäure völlig in eine Camphersäure über, die ganz mit der gewöhnlichen ... einstimmt, aber inaktiv ist. — Das Calciumsalz enthält Krystallwasser und kryst... in Blättchen.

e. **Cholecamphersäure** (Choloïdansäure) $C_{10}H_{16}O_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit Salpetersäure (LATSCHINOW, Ж. 11, 312; *B.* 12, ... bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Galle (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 2... Choloïdinsäure (REDTENBACHER, *A.* 57, 145) oder auf Cholansäure (TAPPEINER, *A.* ... 239). — *Darstellung.* Man erwärmt Cholsäure so lange mit kleinen Mengen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), als noch Einwirkung erfolgt, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, mit NH_3 aus. Die ammoniakalische Lösung versetzt man kochend mit überschüssigem Aetzbaryt, filtrirt und säuert das Filtrat mit NHO_3 an. Der Niederschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen und aus schwachem Alkohol umkrystallisirt.

Scheidet sich aus der heifsen, wässrigen Lösung haarförmig aus. Gröfsere Krystalle lassen sich aus der Lösung in schwachem Weingeist (von 25—30%) erhalten. ... sich bei 270°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 6797 Thln. Wasser, in 2771 Thln. absolutem Aether, in 301 Thln. Alkohol (von 28%), in 39,4 Thln. Alkohol (44%), in 13,2 Thln. Alkohol (61%), in 8,4 Thln. Alkohol (78%), in 10,5 Thln. Alkohol (99%). Bei Siedehitze löst sich 1 Thl. Säure in 554 Thln. Wasser und in 33 Thln. Alkohol (von 28%). — Für die Lösung in absolutem Alkohol ist (bei 18°) $[\alpha]_D = +$... für die Lösung in Eisessig (bei 18°) $[\alpha]_D = +57° 50'$ (LATSCHINOW, *B.* 13, 1052). ... zersetzt löslich in conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure. Geht beim Erwärmen ... Vitriolöl oder beim Erhitzen mit HCl auf 160° in Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$ über. ... beim Behandeln von cholecamphersaurem Blei mit C_2H_5J oder der freien Säure mit Alkohol und HCl entstehen nur Ester der Cholansäure. — Die Salze sind in Alkohol unlöslich (LATSCHINOW).

$K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Amorph; — $K.C_{10}H_{15}O_4 + 2H_2O$ (?). Krystallisirbar. — $Ca.C_{10}H_{14}O_4$ + $2H_2O$ (?). Amorph, in kaltem Wasser sehr löslich. — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2(5?)H_2O$. In Wasser äusserst leicht löslich. Wird durch Alkohol krystallinisch gefällt. — $Pb.C_{10}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Amorpher, faseriger Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$. Faseriger Niederschlag.

6. **Oxycamphocarbonsäure** $C_{11}H_{18}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Cyancampher mit conc. Kalilauge. $C_{10}H_{15}(CN)O + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_4 + NH_3$ (HALLER, *Bl.* 32, ... Kleine Warzen. Löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Zerlegt Carbonate.

Das Zinksalz ist in kaltem Wasser löslicher als in heifsem. — $Pb.C_{11}H_{16}O_4$. Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

XXX. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. **Acetylendicarbonsäure** $C_4H_2O_4 + 2H_2O = \begin{matrix} C.CO_2H \\ \vdots \\ C.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäure mit (4 Mol.) alkoholischen Kalis (BANDROWSKI, *B.* 10, 838). $C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_2O_4 + 2HBr$. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wird ... Schwefelsäure zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt.

Lange Krystalle. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die Krystalle erwittern an der Luft. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Bernsteinsäure $_4H_6O_4$ über; verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromfumarsäure $C_4H_2Br_2O_4$ (BANDOWSKY, *B.* 12, 2212). Fängt bei 100° an sich zu zersetzen, bei 182° ist die Zersetzung ine heftige. — Zweibasische Säure. Die Salze zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser, benso die freie Säure. Die Zerlegung scheint nach der Gleichung zu erfolgen: $C_4H_2O_4 = CO_2 + C_3H_2O_2$.

$Na_2.C_4O_4 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $KH.C_4O_4$. Kleine Krystalle. Schwer löslich in Vasser. — $Zn.C_4O_4 + 1^1/_2H_2O$(?). — $Pb.C_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. In Wasser völlig nlöslich. — $Cu.C_4O_4 + 3H_2O$. Blaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur (*B.* 12, 2212). — Das Silbersalz ist ein krystallinischer, ehr unbeständiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure heftig zersetzt nd dabei AgCN abscheidet.

O·CO

2. **Akonsäure** $C_5H_4O_4$ = $\dot{C}H:\dot{C}.CH_2.CO_2H$ (?FITTIG, *A.* 188, 102). *Bildung.* Beim Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit (überschüssiger) Soda (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 347). $C_5H_6Br_2O_4 = C_5H_4O_4 + 2HBr$. Ebenso aus Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$ und Soda (SWARTS, *J.* 1873, 584). — *Darstellung.* 29 Thle. Akonsäure, in möglichst concentrirter, wässriger Lösung, werden mit $10^2/_3$ Thln. wasserfreier Soda neutralisirt und dann gekocht. Während des Kochens giebt man noch $5^1/_3$ Thle. Soda allmählich hinzu, wobei der Neutralisationspunkt nicht zu überschreiten ist, indem sonst ölige Spaltungsprodukte auftreten. Beim Eindampfen krystallisirt akonsaures Natrium, das man mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausschüttelt (MEILLY, *A.* 171, 158).

Rhombische Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus Aether (im Uhrglase) in charakteristischen, langgezogenen Blättern (M.). Schmelzp.: 164°. Nicht sublimirbar. Löslich in 5,61 Thln. Wasser von 15° (S.). Verbindet sich nicht direkt mit Brom (LIEBERMANN, *A.* 171, 182), wird aber von Zink oder Zinn in Itakonsäure übergeführt (S.). Verbindet sich mit HCl und HBr zu Chlor-, resp. Bromitakonsäure (S.). — Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Ameisensäure, Bernsteinsäure und Oxyitakonsäure $C_5H_6O_5$ (M.). $C_5H_4O_4 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_4H_6O_4$ und $C_5H_4O_4 + H_2O = C_5H_6O_5$. — Einbasisch. Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich. Sie reagiren gröſstentheils sauer, ebenso der Methylester (M.). Das Baryumsalz $Ba(C_5H_3O_4)_2$ geht beim Behandeln mit Aetzbaryt in ein Salz $Ba.C_5H_4O_5$ (oxyitakonsaures Baryum?) über (S.).

$Na.C_5H_3O_4 + 3H_2O$. Dünne rhombische Tafeln. In Wasser leicht löslich (K.). — $Ba(C_5H_3O_4)_2$. Krystallisirt schwer. — $Zn(C_5H_3O_4)_2 + 8H_2O$. Groſse Krystalle. — $Cu(C_5H_3O_4)_2 + 4H_2O$. Lange, dunkelblaue Prismen. — $Ag.C_5H_3O_4$. Kleine Schuppen, leicht löslich in heiſsem Wasser, schwer in kaltem.

Methylester $CH_3.C_5H_3O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (MEILY). — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether.

Eine **Säure** $C_5H_4O_4$ entsteht auch beim Behandeln von Bromcitrakonsäure mit Kali in der Kälte (BOURGOIN, *Bl.* 32, 388).

CH.CO

3. **Mukonsäure** $C_6H_6O_4$ = $\dot{C}\ \cdot\dot{O}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom-

$\dot{C}_2H_4.CO_2H$

adipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$ (Schmelzp.: 175—190° S. 498) mit Silberoxyd (LIMPRICHT, *A.* 165, 274). $C_6H_8Br_2O_4 = C_6H_6O_4 + 2HBr$. — Groſse (monokline?) Krystalle. Schmelzp.: 100—125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Brom. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine Säure $C_5H_8O_3$(?). Mukonsäure ist einbasisch. Ihr Silbersalz ist sehr unbeständig.

$Ba(C_6H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen, leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

Dichlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Schleimsäure und PCl_5 entsteht Dichlormukonsäurechlorid, das man mit Wasser zerlegt (LIÈS, *A.* 100, 325). Die gleiche Reaktion erfolgt zwischen saurem zuckersaurem Kalium und PCl_5 (BELL, *B.* 12, 1272; DE LA MOTTE, *B.* 12, 1571). $C_6H_{10}O_8 + 6PCl_5 = C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 6POCl_3 + 8HCl$ und $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4Cl_2O_4 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt ein inniges Gemenge von (1 Mol.) Schleimsäure und (6 Mol.) PCl_5. Bei 120° wird die Destillation unterbrochen und der Rückstand in Wasser gegossen, wodurch die meiste Dichlormuko

gefällt wird. Das Filtrat neutralisirt man mit Kalk, dampft auf ein geringes Volum ein und fällt mit Salzsäure (BODE, *A.* 132, 95).

Lange weifse Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100° (DE LA MOTTE). Schmilzt nicht bei 215°. Löslich in 19 Thln. kochendem Wasser, äufserst wenig in kaltem, leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Starke zweibasische Säure. Wird beim Kochen mit Kalk oder Baryt nicht verändert. Eisenchlorid fällt die Säure oder ihr Ammoniaksalz röthlich. Natriumamalgam führt die Säure in Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$ über (B.). — Beim Erhitzen wird die meiste Dichloromukonsäure zersetzt, nur ein kleiner Theil sublimirt unverändert bei 260°, ohne zu schmelzen (BELL). Brom wirkt erst bei 100—140° ein und dann unter völliger Zersetzung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170 bis 200° wird alles Chlor der Dichloromukonsäure als KCl gefällt. Zugleich werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet. $C_6H_4Cl_2O_4 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_2H_4O_2 + 2HCl$ (LIMPRICHT, *A.* 165, 260).

Das Calcium- und Baryumsalz sind ziemlich leicht löslich. Ersteres krystallisirt meist in Warzen, Letzteres in geraden rektangulären Tafeln. — Das Zinksalz ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag, löslich in 270 Thln. kaltem Wasser. — Saure Salze existiren nicht (B.). — $Ag_2.C_6H_2Cl_2O_4$. unlöslicher Niederschlag (L.).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_2Cl_2O_4$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Alkohol (WICHELHAUS, *A.* 135, 251). — Säulen. Schmelzp.: 95—96° (BELL, *B.* 12, 1273).

Chlorid $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Das durch Abdestilliren vom Phosphoroxychlorid befreite Produkt der Einwirkung von (6 Mol.) PCl_5 auf (1 Mol.) Schleimsäure wird abgekühlt und die abgeschiedenen Krystalle aus CS_2 umkrystallisirt (WICHELHAUS). — Grofse Krystalle, die sich an feuchter Luft zersetzen. Beim Zusammenreiben des Chlorids mit festem Ammoniumcarbonat entsteht ein unlösliches Pulver (Dichlormukonsäureamid?).

4. Säuren $C_7H_8O_4$.

1. **Succinylpropionsäure** $\begin{matrix}CH_2.CO.CH.CO_2H.\\ CH_2.CO.CH_2\end{matrix}$. *Bildung.* Der **Aethylester** dieser Säure $C_2H_5.C_7H_7O_4$ entsteht beim Erwärmen von Succinylbernsteinsäuremonoäthylester $C_2H_5.H.C_8H_6O_6$ auf 100° (HERMANN, *B.* 10, 109). — Oel, nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen werden von Eisenchlorid rein violett gefärbt.

2. **Cyclopsäure.** *Vorkommen.* In den Blättern von Cyclopia Vogelii, einem Theesurrogat (CHURCH, *Bl.* 15, 136). Die Säure wird durch Wasser ausgezogen. — Gelbes Pulver. Die Lösung in Soda fluorescirt.

3. **Pinitannsäure.** *Vorkommen.* In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, *J.* 1853, 575); in den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1858, 517). Röthlichgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird bei 100° weich und klebrig, zersetzt sich bei 130°. Die wässrige Lösung der Säure wird von Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt. Sie giebt mit Bleizucker einen, schon in wenig Essigsäure leicht löslichen, gelben Niederschlag. Sie fällt nicht Leimlösung. Ihre ammoniakalische Lösung wird an der Luft rothbraun durch Sauerstoffabsorption. Beim Kochen mit wässriger Salz- oder Schwefelsäure zerfällt sie in ein schwerlösliches rothes Produkt und einen zuckerartigen Körper.

5. Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Destilliren von Hydro- oder Isohydropyromellithsäure geht Tetrahydrophtalsäureanhydrid über. $C_{10}H_{10}O_8 = C_8H_8O_3 + H_2O + 2CO_2$ (BAEYER, *A.* 166, 346). — Grofse Blätter (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 96—100°. Sehr leicht löslich in Wasser. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam, oder mit HJ, in Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$ über; mit Brom und Wasser entsteht Brommalophtalsäure $C_8H_{11}BrO_5$. — Die freie Säure giebt mit Calcium- oder Baryumacetat nur beim Kochen blättrig-krystallinische Niederschläge. — Die Salze krystallisiren meist sehr schön.

$Ba.C_8H_8O_4 + H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_8O_4$ (bei 120°). Flockiger Niederschlag, schwer löslich in Essigsäure.

Anhydrid $C_8H_8O_3$. Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in heifsem, dabei in die Säure übergehend. Leicht löslich in Aether.

6. Diallylmalonsäure $C_9H_{12}O_4 = C(C_3H_5)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht durch Behandeln von Malonsäureester mit Natrium und Jodallyl (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 171). — Lange Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 133°. Zerfällt beim Erhitzen

in CO_2 und Diallylessigsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heißem Benzol. — Das **Calciumsalz** ist in Wasser leicht löslich. — $Ag_2\bar{A}$. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 0,258 Thle. Salz.

Aethylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_9H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 0,996 bei 14° (gegen Wasser von 15°).

7. Hederasäure $C_{16}H_{26}O_4$. *Vorkommen.* In den Epheublättern (DAVIES, *J.* 1878, 960). — Giebt ein Nitroprodukt $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$.

XXXI. Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Da ein Kohlenstoffatom im Allgemeinen nur eine Hydroxylgruppe zu binden vermag, so beginnt die Reihe der frei existirenden dreiatomigen Alkohole erst mit dem Gliede $C_3H_8O_3$. Von Alkoholen mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind nur ätherartige Derivate bekannt.

1. Derivate des Alkohols $CH(OH)_3$.

Orthoameisensäuremethyläther $C_4H_{10}O_3 = CH(OCH_3)_3$. *Darstellung.* Aus Holzgeist, Chloroform und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 117). — Flüssig. Siedep.: 101—102°. Spec. Gew. = 0,974 bei 23°.

Orthoameisensäureäthyläther $C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chloroform mit Natriumalkoholat (WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 346). $CHCl_3 + 3Na.C_2H_5O = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$. — *Darstellung.* Natriumalkoholat wird durch Erhitzen auf 180° im Wasserstoffstrome von Alkohol befreit, dann mit wasserfreiem Aether übergossen und langsam Chloroform zugegeben. Man erwärmt im Wasserbade, schüttelt und versetzt, nach völligem Erkalten, mit Wasser. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit $CaCl_2$ entwässert und rektificirt (STAPFF, *Z.* 1871, 186). — Man trägt allmählich 7 Thle. Natrium in ein Gemisch von 12 Thln. $CHCl_3$, 14 Thln. absoluten Alkohol und etwas Aether ein (DEUTSCH, *B.* 12, 116; WICHELHAUS, LADENBURG, *A.* 152, 164).

Flüssig. Siedep.: 145—146°. Spec. Gew. = 0,8964. Bleibt bei —18° flüssig. In Wasser sehr wenig löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid in Ameisensäure- und Essigester (SAWITSCH, *J.* 1860, 391). $CH(C_2H_5O)_3 + 3C_2H_4O_2 = C_2H_5.CHO_2 + 2C_2H_5.C_2H_3O_2 + H_2O$. — Ebenso erhält man beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100°: ameisensaures Aethyl, diborsaures Aethyl und Aether (BASSETT, *J.* 1863, 484). — Natriumalkoholat zerlegt den Aether in CO, Alkohol, Aether und Ameisensäure (BASSETT, *A.* 132, 54). $2CH(OC_2H_5)_3 + C_2H_5O.Na = CO + C_2H_5OH + 3(C_2H_5)_2O$ + Na.CHO_2. — Brom wirkt, schon in der Kälte, auf den Aether ein und erzeugt Bromäthyl, Ameisensäure- und Kohlensäureester (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 164). $2CH(OC_2H_5)_3 + 2Br = 2C_2H_5Br + C_2H_5.CHO_2 + (C_2H_5)_2.CO_3 + C_2H_5.OH$.

Orthoameisensäurepropyläther $C_{10}H_{22}O_3 = CH(OC_3H_7)_3$. *Darstellung.* Aus Propylalkohol, $CHCl_3$ und Natrium. (DEUTSCH, *B.* 12, 117). — Siedep.: 196—198°. Spec. Gew. = 0,879 bei 23°.

Orthoameisensäureisobutyläther $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_4H_9)_3$. *Darstellung.* Aus Isobutylalkohol, Chloroform und Natrium (DEUTSCH). — Siedep.: 220—222°. Spec. Gew. = 0,861 bei 23°.

Orthoameisensäureisoamyläther $C_{16}H_{34}O_3 = CH(OC_5H_{11})_3$. [illegible] form und Natriumisoamylat (WILLIAMSON, KAY). — Siedet [illegible] 267°; spec. Gew. = 0,864 bei 23° (DEUTSCH).

Orthothioameisensäureäther (Trisulfäthylmethan [illegible]). *Bildung.* Beim Kochen einer wässrigen Lösung von [illegible] (GABRIEL, *B.* 10, 186; CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 176). — [illegible] lichem Knoblauchgeruch. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen [illegible] rauchender Salzsäure in Ameisensäure und Mercaptan [illegible] Aethylsulfonsäure oxydirt.

Cyanoform $CH(CN)_3$ s. S. 116.

2. Derivate des Alkohols $C_2H_3(OH)_3$.

1. **Dreibasischer Essigäther** (Aethenyl[illegible]

Bildung. Aus Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$ (Siedep.: 72—75°) und Natriumalkoholat bei 100—120°, neben $C_2H_2Cl(OC_2H_5)$ (GEUTHER, *Z.* 1871, 128). Isomer mit Aethylglykolacetal (s. S. 417). Siedep.: 142°. Spec. Gew. = 0,94 bei 22°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130° in Alkohol und Essigsäure.

Dichloräthenyltriäthyläther $CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Perchloräthylen C_2Cl_4 mit Natriumalkoholat auf 100—120°, neben anderen Produkten (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 317). — Siedep.: 205°. Zerfällt, wahrscheinlich, mit Wasser in Alkohol und Dichloressigester und mit Natriumalkoholat in NaCl und Diäthylglyoxylsäureester. (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 315).

Aethylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ s. S. 417.

2. **Aethenyltriacetat** $C_8H_{12}O_6 = C_2H_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben essigsaurem Glykol, aus Aethylenjodür und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 100, 115). — Siedet über 250°.

3. Glycerin $C_3H_8O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. *Vorkommen.* An Säuren der Fettreihe gebunden in fast allen Fetten und fetten Oelen. — *Bildung.* Bei der Alkoholgährung des Zuckers. (PASTEUR, *A.* 106, 338). Wein enthält 0,978—1,667% Glycerin (REICHARDT, *Fr.* 17, 109). — Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ setzt sich mit Silberacetat um in Bromsilber und Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. Letzteres wird von Baryt in Baryumacetat und Glycerin zerlegt (WÜRTZ, *A.* 102, 339). Das benutzte Tribromhydrin war aus Jodallyl und dieses selbst aus Glycerin dargestellt worden. Zu einer totalen Synthese des Glycerins gelangten FRIEDEL und SILVA (*Bl.* 20, 98), als sie aus Propylenchlorid $C_3H_6Cl_2$ Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ bereiteten und dieses durch Erhitzen mit Wasser in Glycerin überführten. Das angewandte Propylen war aus Isopropylalkohol, resp. Aceton bereitet worden. — *Darstellung.* Man verseift (9 Thln.) Olivenöl mit (5 Thln.) Bleiglätte und wenig Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und dann im Wasserbade verdunstet. — Im Großen erhält man das Glycerin als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation. Man verseift Talg mit Wasser und wenig (4%) Kalk (MILLY, *J.* 1855, 531) im papinischen Topf. Die wässrige Schicht wird abgelassen und mit überhitztem Wasserdampf destillirt. — Die Verseifung durch PbO ist bei einigen Fetten (Cacaobutter, Talg) eine unvollständige; durch alkoholisches Kali wird aber stets eine totale Verseifung bewirkt. (BECKE, *Fr.* 19, 291).

Anwendung. In der Medicin, Kosmetik, zur Darstellung von Nitroglycerin (Dynamit), Füllen der Gasuhren u. s. w. Die Buchdruckerwalzen bestehen aus einem Gemenge von Leim und Glycerin.

Dicker, stark süfs schmeckender Syrup. Erstarrt langsam in der Kälte und bildet sehr zerfliefsliche, rhombische Krystalle (LANG, *J.* 1874, 338). Schmelzp.: 17°. (HENNINGER, *B.* 8, 643), 20° (NITSCHE, *J.* 1873, 323). Siedep.: 290° (cor.) (MENDELEJEW, *A.* 114, 167); Siedep.: 179,5° bei 12,5 mm; 210° bei 50 mm. (BOLAS, *Z.* 1871, 218). Glycerin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. — Auf 150° erhitztes Glycerin brennt mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme. (GODEFFROY, *B.* 7, 1566); „Glycerinlampe" (SCHERING, *J.* 1875, 1152). — Transpiration (Durchgang unter Druck durch capillare Röhren) des Glycerins: GRAHAM, *A.* 123, 107. Destillirt in reinem Zustande unzersetzt. Enthält es Salze, so zerfällt es bei der Destillation zum Theil in Akroleïn C_3H_4O und Wasser (Darstellung von Akroleïn aus Glycerin und $KHSO_4$). Die natürlichen Fette geben bei der Destillation ebenfalls Akroleïn (Unterschied der fetten Oele von den Mineralölen). — Bei der Destillation von 20 Thln. Glycerin mit 3 Thln. Chlorcalcium entstehen Akroleïn, Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Phenol und Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_3$ (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254; ZOTTA, *A.* 174, 87). — In viel Wasser gelöstes Glycerin geht, mit Hefe in Berührung, nach einigen Monaten in Propionsäure über. (REDTENBACHER, *A.* 57, 174). Reines Glycerin zeigt dies Verhalten nicht. (ROOS, *B.* 9, 509). Mit Kreide und Käse liefert es wenig Alkohol und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 346). Bei der Gährung von wässrigem Glycerin mit Kreide (von SENS) und Fleisch erhielt BECHAMP (*Z.* 1869, 664) Weingeist und höhere Homologe desselben, Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure, CO_2, H, N. (Vgl. HOPPE, *H.* 3, 353). — Bei der Gährung (in höchstens 32procentiger) wässriger Lösung, mit kohlensaurem Kalk, durch einen Schizomyceten beobachtete FITZ (*B.* 9, 1348; 10, 276; 11, 42) die Bildung von Normalbutylalkohol, wenig Weingeist und Normalpropylalkohol (FITZ, *B.* 13, 1311), Capronsäure, wenig Buttersäure, Milchsäure, Essigsäure, CO_2 und H. In Gegenwart anderer Spaltpilze wurden Weingeist und Buttersäure, neben etwas Essigsäure und wenig oder gar keiner Bernsteinsäure, erhalten (*B.* 11, 1892). — Bei Gegenwart freien Alkalis wird Glycerin durch Ozon zu CO_2, Ameisensäure und Propionsäure oxydirt (GORUP, *A.* 125,

211). Durch Schwefelsäure angesäuertes Glycerin liefert bei der Elektrolyse Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure Glycerinsäure, Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen $(C_3H_6O_3)_2$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). Braunstein und Schwefelsäure oxydiren das Glycerin zu CO_2 und Ameisensäure (PELOUZE). Mit Salpetersäure (und wahrscheinlich auch mit Platinmohr) entstehen Oxalsäure und Glycerinsäure (SOKOLOW; DEBUS) und daneben Ameisensäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure (HEINTZ, *A.* 152, 325) und Blausäure (PRZIBYTEK, *Ж.* 12, 214). — Beim Erhitzen mit festem Kali bildet sich erst Akrylsäure (REDTENBACHER) und zuletzt Ameisen- und Essigsäure (DUMAS, STAS, *A.* 35, 158), sowie (Gährungs-) Milchsäure (HERTER, *B.* 11, 1167). — Chlor in wässriges Glycerin geleitet bildet Glycerinsäure und ein in Aether lösliches, chlorhaltiges Produkt (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 131). — Erhitzt man Glycerin mit (4 At.) Brom und (20 Vol.) Wasser auf 100°, so entsteht Glycerinsäure, neben CO_2 und Bromoform. Bleibt das Wasser weg, so entstehen Dibromhydrin $C_3H_6Br_2O$, Bromessigsäure und daneben HBr und Akroleïn (BARTH, *A.* 124, 341). — Glycerin und Chlorschwefel liefern wesentlich Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ (CARIUS, *A.* 124, 222).

Mit Säuren verbindet sich das Glycerin direkt. — Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff werden Jodallyl, Propylen und bei überschüssigem HJ Isopropyljodid gebildet (ERLENMEYER, *A.* 139, 211). — Jodphosphor (oder Jodaluminium (W. R. H. *Bl.* 30, 126) und Glycerin liefern Jodallyl und Propylen (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 44, 350). Da bei dieser Reaktion auch etwas Allylalkohol gebildet wird, so entsteht wahrscheinlich erst Dijodhydrin $OH.C_3H_5.J_2$, das in Allylalkohol und Jod zerfällt. Der Allylalkohol bildet dann mit HJ Allyljodid (HENRY, *B.* 14, 403). — Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 100° wird Letztere in CO_2 und Ameisensäure zerlegt (BERTHELOT, *A.* 98, 139). Wird das Gemenge aber auf 195° (und schliefslich auf 250—260°) erhitzt, so spaltet sich der zunächst gebildete Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, CO_2 und Wasser (TOLLENS, *A.* 156, 130). — Beim Destilliren von Glycerin mit 2 Thln. Schwefelnatrium entweicht ein zwiebelartig riechendes Oel, das bei 58° siedet. Spec. Gew. = 0,825 bei 15°. Es giebt mit HgO eine Verbindung, die aus Alkohol in bei 35° schmelzenden Nadeln krystallisirt (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1873, 323).

Löslichkeit des Glycerins. Glycerin mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol. Es ist unlöslich in Aether und Chloroform. — Löslichkeit verschiedener Salze (und Medicamente) in Glycerin: KLEVER, *Bl.* 18, 372. Löslichkeit von Seifen und Gyps in Glycerin: ASSELIN, *J.* 1873, 1063.

Specifisches Gewicht des Glycerins = 1,26 bei 15°, gegen Wasser von 4° (MENDELEJEW).

Spec. Gew. (bei 12—14°) und Brechungsindices (bei 12,5—12,8°) des wässrigen Glycerins (LENZ, *Fr.* 19, 302).

Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex.	Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex.	Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex.
100	1,2691	1,4758	65	1,1733	1,4231	30	1,0771	[illegible]
95	1,2557	1,4686	60	1,1582	1,4140	25	[illegible]	[illegible]
90	1,2425	1,4613	55	1,1455	1,4079	20	[illegible]	[illegible]
85	1,2292	1,4540	50	1,1320	1,4007	15	[illegible]	[illegible]
80	1,2159	1,4467	45	1,1183	1,3935	10	[illegible]	[illegible]
75	1,2016	1,4395	40	1,1045	1,3860	5	[illegible]	[illegible]
70	1,1889	1,4321	35	1,0907	1,3785	1*	[illegible]	[illegible]

Nachweis von Glycerin in Bier, Wein u. s. w. Man [illegible] keiten zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, [illegible] zum zurückgebliebenen Wasser etwas Natron. Mit dieser [illegible] und dann in die Flamme gebracht, welche sich nun [illegible] färbt. Ammoniaksalze müssen zunächst entfernt werden [illegible]

Quantitative Bestimmung des Glycerins. [illegible] nügt die Bestimmung des specifischen Gewichtes oder [illegible] mittelst des ABBE'schen Refraktometers) Tabellen [illegible] Substanz mit einem Gemisch von conc. [illegible] gebildete Nitroglycerin mit Wasser, [illegible] Glycerin geben 190 Thle. Nitroglycerin [illegible] stimmung in Wein: REICHARDT, *Fr.* 17, [illegible]

Bestimmung im Bier. 50 ccm Bier werden durch Erwärmen von [illegible] hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup verdampft und nach Zugabe 10 g grobgepulvertem Marmor zur völligen Trokne verdunstet. Der Rückstand wird gewogen und dann ein aliquoter Theil desselben mit 20 ccm Alkohol (von 88–9[illegible]) [illegible] Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Das alkoholische Extrakt versetzt man mit 25 ccm wasserfreiem Aether, filtrirt nach einer Stunde ab, wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol-Aether (2:3), verdampft den Auszug, trocknet den Rückstand bei 100—110° und wägt ihn. Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erfährt man die darin enthalten gewesene Menge Asche (CLAUSNITZER, *Fr.* 20, 80).

Verbindungen des Glycerins. Mit Basen. Glycerin löst Kali, Bleioxyd [illegible] alkalische Erden. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wird [illegible] Kohlensäure völlig gefällt (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali [illegible] auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. von Glycerin gelöst (PULS).

Natriumglycerinat $Na.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Man löst Natrium in absolutem [illegible] und fügt Glycerin hinzu. Der Niederschlag besteht aus $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$ und [illegible] äufserst zerfliefsliche Krystalle. Bei 100° entweicht der Krystallalkohol, und es [illegible] bleibt die Natriumverbindung als ein Pulver, das begierig Wasser anzieht und mit [illegible] in Natron und Glycerin zerfällt. Es zersetzt sich über 245°, ohne zu schmelzen, unter [illegible] von Akroleïn (LETTS, *B.* 5, 159; vgl. PULS), Propylenglykol $C_3H_8O_2$ (BELOHOUBEK, *B.* 12[illegible]) viel Holzgeist, Weingeist, Normalpropylalkohol, Hexylen u. s. w. (FERNBACH, *B.* [illegible])

$Pb.C_3H_6O_3$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer heifsen Lösung von 22 g [illegible] in 250 ccm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g KOH (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 22, 406). — [illegible] Nadeln. — Wendet man Bleiessig anstatt Bleizucker an, so entstehen $Pb_3(C_3H_5O_3)$[illegible] $4Pb.C_3H_6O_3.PbO$ (M.). — $2Pb.C_3H_5O_3.Pb(NO_3) + OH.Pb.NO_3$. Wird durch Versetzen [illegible] Bleinitratlösung mit Glycerin und NH_3 (oder PbO) erhalten (M.). — Krusten; [illegible] beim Erhitzen.

Diglycerinnatriummanganit $Na_2.(C_3H_5O_3)_2.\overset{IV}{Mn}$. *Dartellung.* Man kocht Glycerin (spec. Gew. = 1,26) mit (1,1 Thl.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,38) und giebt (4 Thle.) [illegible] gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt MnO_2 kann man auch, aber weniger vortheilhaft, Kaliumhypermanganat anwenden (SCHOTTLÄNDER, *A.* 155, 230). $2C_3H_8O_3 + 2NaOH +$ [illegible] $MnNa_2C_6H_{10}O_6 + 4H_2O$. — Im feuchten Zustande lebhaft scharlachrothe, trocken [illegible] gelblichrothe Masse. Zersetzt sich lebhaft bei 160—170°. Löst sich in Wasser mit [illegible] rother Farbe, beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. Unlöslich in Alkohol, Aether, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Glycerin mit intensiv blutrother Farbe.

$Sr.(C_3H_5O_3)_2.Mn$. *Bildung.* Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhydrat [illegible] Mangansuperoxydhydrat (SCHOTTLÄNDER). — Hellockergelbes Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Verbindungen mit Alkoholen. Glycerin verbindet sich nicht direkt mit Alkoholen. Die salzsauren Aether des Glycerins setzen sich aber mit Natriumalkoholat um in [illegible] und Glycerinäther. Auch durch Behandeln von Glycerin mit Kali und Bromäthyl [illegible] Glycerinäther dargestellt worden. — Eine Reihe offenbar isomerer Körper entsteht [illegible] direkte Addition von Alkoholen an Akroleïn.

Trimethylglycerinäther $C_6H_{14}O_3 = C_2H_4(OCH_3).CH(OCH_3)_2$ (?). *Bildung.* [illegible] Erhitzen von 1 Vol. Akroleïn, 3 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9483 bei 0°. Giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° kein Glycerin, sondern etwas Akroleïn, ist also wohl das A[illegible] einer Methoxyl-Propionsäure.

Aethylglycerinäther $C_5H_{12}O_3 = C_2H_5.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin C_3H_7[illegible] und Natriumalkoholat bei 200° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Siedep.: 225—230°.

Diäthylglycerinäther $C_7H_{16}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OH).CH_2(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Glycerin, Bromäthyl und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303); aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 191°; spec. Gew. = [illegible] (B.). — Giebt mit PCl_5 Chlordiäthylin $(C_2H_5)_2.C_3H_5O_2.Cl$ (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, [illegible]).

Triäthylglycerinäther (Triäthylin) $C_9H_{20}O_3 = (C_2H_5)_3.C_3H_5O_3$. *Bildung.* [illegible] Chlordiäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO) oder aus Diäthylin, Natrium und Jodäthyl. — Siedep.: 185°.

Aethoxyl-Propionsäureacetal (?) $C_9H_{20}O_3 = C_2H_4(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Akroleïn, Alkohol und Essigsäure bei 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep. [illegible] Spec. Gew. = 0,8955 bei 15°.

[illegible]

Aeth[illegible] [illegible]
Epi[illegible] [illegible]

Diä[illegible] [illegible]
[illegible] Natriumamalgam [illegible]
[illegible] Mischung [illegible]
[illegible] schwere [illegible]
[illegible] mit Natriumamalgam [illegible]
[illegible]

Iscam[illegible] [illegible] CH_3 [illegible]
[illegible] Einwirkung [illegible]

$C_5H_{11}.C_3H_5O_2$ mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 234). — Siedep.: … Gew. = 1,0 bei 20°.

2. β-**Monochlorhydrin** $CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht … Menge, neben α-Monochlorhydrin, beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure … und wird von der α-Modifikation durch Fraktioniren im Vacuum getrennt (HAN… *A. ch.* [5] 17, 73). — Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HANRIOT; vergl. … *B.* 5, 449). — Flüssig, Siedep.: 146° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1,328 bei 0°.

α-**Dichlorhydrin** $C_3H_6Cl_2O = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin … überschüssiger Salzsäure (BERTHELOT, *A.* 92, 302); aus Glycerin und Chlorschwefel (… $C_3H_8O_3 + 4SCl = C_3H_6Cl_2O + 2HCl + SO_2 + 3S$. — Beim Schütteln von Epichlorhydrin C_3H_5ClO mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225). — Aus Chlorallyl … unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 3, 352). — *Darstellung.* In einen 2 Liter-Kolben … Steigerohr bringt man 800 g Glycerin (bei 195° siedend) und trägt allmählich 2 Kilo Chlor… schwefel ein, während unter stetem Schütteln im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 … entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch 1 Stunde lang. Dann fügt man das … Vol. Aether hinzu, schüttelt, filtrirt und destillirt den Aether erst aus dem Wasserbade … über freiem Feuer. Ausbeute 700 g $C_3H_6Cl_2O$ (CLAUS, *A.* 168, 43).

Siedep.: 176—177° (i. D.). Spec. Gew. = 1,396 bei 16° (WATT, *B.* 5, 258). … in 9 Vol. Wasser bei 19° (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1211). Wird von Natriumamalgam in … pylalkohol übergeführt (LOURENÇO; BUFF, *A. Spl.* 5, 250). — Natrium entzieht das … und bildet Allylalkohol (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 173). — Wird vom Chromsäure… misch zu Chloressigsäure oxydirt (CLAUS, *B.* 5, 354); bei heftiger Einwirkung … aber symmetrisches Dichloraceton (MARKOWNIKOW; HOERMANN, *B.* 13, 1707). — … phorsäureanhydrid erzeugt Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ (β-Epidichlorhydrin S. … Bei der Einwirkung von Chlorameisenester und Natriumamalgam bildet sich β-Di… oxyisobuttersäureester $C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° … Dichlordibromaceton (S. 251) und dann Chlortribromaceton. Festes Aetznatron … Dichlorhydrin in HCl und Epichlorhydrin C_3H_5ClO. Ein- oder anderthalb… tiges alkoholisches Ammoniak erzeugt Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O$ und Glycid… C_3H_7NO; mit 4procentigem Ammoniak entsteht Chlorhydrinimid $C_{…}H_{…}N…$ (CLAUS).

β-**Dichlorhydrin** (Allylalkoholchlorid) $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$. S. … Aethyldichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OC_2H_5$ (s. S. 350).

Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$. Kann nicht aus Glycerin und Salzsäure erhalten … Entsteht aus Dichlorhydrin und PCl_5 u. s. w. (s. S. 317).

α-**Monobromhydrin** $C_3H_7BrO_2$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3, neben … Bromiden (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 304). — Siedet bei 180° bei 10 mm. … beim Erhitzen mit wässrigem Kali auf 100° in Glycerin über.

Diäthylbromhydrin $C_7H_{15}BrO_2 = CH_2(OC_2H_5).CHBr.CH_2(OC_2H_5)$. *Bildung* … Diäthylin und PBr_5 (HENRY, *B.* 4, 704). — Siedep.: 195—205°; spec. Gew. = 1,25…

α-**Dibromhydrin** $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3 (BER-THELOT, LUCA, vergl. REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 32). — Aus Glycerin und Brom (… *A.* 124, 349); aus Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_3$ und Brom (ZOTTA, *A.* 174, 96). — Siedep.: 219°; spec. Gew. = 2,11 bei 18° (B., L.), = 2,02 bei 18,5° (Z.). — Beim Einleiten von Ammoniakgas in Dibromhydrin entsteht die Base $C_6H_{12}BrNO_2$. Wird aber … Dibromhydrin in absol. Alkohol gelöst, so entsteht Glyceramin $C_3H_9NO_2$ (BERTHELOT …

β-**Dibromhydrin** (Allylalkoholbromid) $CH_2Br.CHBr.CH_2(OH)$ S. 349.

Methyldibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methylallyläther … Brom (HENRY, *B.* 5, 455). — Siedep.: 185°. Zerfällt bei der Destillation über … Natron in HBr und Methylbromallyläther $C_2H_2Br.CH_2OCH_3$.

Aethyldibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylallyl… und Brom (MARKOWNIKOW *Z.* 1865, 554). Siedep.: 193—195°. (S. 350.).

Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ (s. S. 320).

Chlorbromhydrine C_3H_6ClBrO 1. $CH_2Br.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus … chlorhydrin und HBr oder aus Epibromhydrin und HCl. (REBOUL, *A. Spl.* 1, 2…). Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,740 bei 12°. Zerfällt mit conc. Kali in HBr und Epi… hydrin. — Wird zu Chlorbromaceton oxydirt (HENRY, *B.* 7, 758).

2. $CH_2Cl.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Chlorallyl und unterbromiger Säure (HEN… — Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,759 bei 11°. Wird von Salpetersäure zu … propionsäure oxydirt.

3. $CH_2Br.CHCl.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Bromallyl und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 3, 352). — Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,7641 bei 9°. Giebt bei der Oxydation Chlorbrompropionsäure (HENRY, *B.* 7,758). — Das durch Einwirkung von Brom auf Chlorjodhydrin (Allylalkohol und Chlorjod) entstehende Chlorbromhydrin (*B.* 3, 600) muss mit $C_3H_6ClBrOH$ 2 oder 3 identisch sein.

Aethylchlorbromhydrin $C_5H_{10}ClBrO = C_2H_5.C_3H_5O.ClBr$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Bromäthyl bei 200° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 238). — Siedep.: 186—188°.

Jodhydrin $C_3H_7JO_2$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und KJ (REBOUL, *J.* 1860, 459). Spec. Gew. = 2,03 bei 13°.

Dijodhydrin $C_3H_6J_2O$. *Bildung.* Dichlorhydrin wird mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium und einer zur völligen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbade erhitzt (CLAUS, *A.* 168, 24). — Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 2,4 bei 15°. Erstarrt bei —16° bis —20° krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig.

Chlorjodhydrine C_3H_6ClJO. 1. $CH_2Cl.CHOH).CH_2J$ (?). *Bildung.* Aus Epijodhydrin und Salzsäure oder aus Epichlorhydrin und rauch. HJ (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225). — Siedep.: 226°. Spec. Gew. = 2,06 bei 10°. Wird von conc. Kalilauge in HJ und Epichlorhydrin gespalten. Unlöslich in Wasser.

2. $C_2H_4ClJ.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und Chlorjod (HENRY, *B.* 3, 351).

Methylchlorjodhydrin $C_2H_4ClJ.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methylallyläther und Chlorjod (SILVA, *B.* 8, 1469). — Siedep.: 195—196°.

Bromjodhydrin $CH_2Br.CH(OH).CH_2J$ (?). *Bildung.* Aus Epibromhydrin C_3H_5BrO und HJ (REBOUL). — Nicht unzersetzt flüchtig.

Salpetrigsaures Glycerin (Trinitropropan?) $C_3H_5(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und Silbernitrit (?) (BRACKEBUSCH, *B.* 6, 1290).

Salpetersaures Glycerin.

1. **Mononitrat** $C_3H_5(NO_3)O_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von Glycerin mit verd. Salpetersäure (1 Thl. HNO_3, 3 Thle. H_2O) (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 118). — Flüssig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Explodirt nicht durch Schlag.

2. **Trinitrat** (Nitroglycerin) $C_3H_5(NO_3)_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Glycerin in Salpeterschwefelsäure (SOBRERO, *A.* 64, 398; WILLIAMSON, *A.* 92, 305). — *Darstellung.* Man löst 100 Thle. Glycerin in 3 Thln. Schwefelsäure (66° B.) und trägt die Lösung in ein erkaltetes Gemisch von 280 Thln. Salpetersäure (48° B) und 300 g Schwefelsäure (66°) ein. Nach 24 Stunden hebt man das Nitroglycerin ab, wäscht mit Wasser und Soda und trocknet über Schwefelsäure oder bei 30—40° (BOUTMY, FAUCHER, *Bl.* 27, 383).

Blassgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,60 bei 15° (de VRY, *J.* 1855, 626). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. In warmem Alkohol ist es bedeutend löslicher als in kaltem. Krystallisirt bei —20° in langen Nadeln. Schmeckt zuckrig, brennend gewürzhaft. Giftig. Selbst der Dampf erzeugt heftige Kopfschmerzen. In reinem Zustande beständig. Schlecht gewaschenes Nitroglycerin zersetzt sich freiwillig unter Bildung von Oxalsäure, Glycerinsäure, HNO_2 (MÜLLER, WARREN, *A.* 109, 122). Explodirt heftig durch Stofs oder Schlag (de VRY, *J.* 1855, 626) beim Erhitzen auf 257° (CHAMPION, *Z.* 1871, 351). Das krystallisirte Nitroglycerin explodirt durch Schlag leichter als das flüssige. In absol. Alkohol oder Holzgeist gelöstes Nitroglycerin explodirt nicht. In dünner Schicht ausgegossen brennt es nur schwer und unvollständig. Auf glühendem Eisen verdampft es ohne Geräusch. — Wird von Kali in Salpeter und Glycerin zerlegt (WILLIAMSON). Wendet man alkoholisches Kali an, so wird daneben Kaliumnitrit gebildet (HESS, SCHWAB, *B.* 11, 192). Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) zerlegt das Nitroglycerin in Glycerin und Stickoxyd (MILLS, *J.* 1864, 494).

Analyse des Nitroglycerins: ADOR, SAUER, *Fr.* 17, 153. *Bestimmung von Nitroglycerin in Dynamit.* Man übergiefst 0,35 g der Substanz mit 5 ccm conc. Schwefelsäure in einem besonderen Apparate, der sofort ganz mit Quecksilber angefüllt wird. Es bildet sich Stickoxyd, das man den Volumen nach bestimmt (HEMPEL, *Fr.* 20, 85). Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Schiefsbaumwolle u. s. w.

Anwendung zur Darstellung von Sprengstoffen. Dynamit ist mit Nitroglycerin imprägnirte Kieselguhr.

Chlordinitrohydrin $C_3H_5ClN_2O_6 = CH_2(NO_3)CH(NO_3).CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Lösen von Chlorhydrin in einem Gemisch gleicher Theile rauch. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure; durch Lösen von Epichlorhydrin in rauch. Salpetersäure bei 0° (HENRY, *A.* 155, 165). — Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,5112 bei 9°.

Dichlornitrohydrine $C_3H_5Cl_2NO_3$ 1. $CH_2Cl.CH(NO_3).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY). — Siedet nicht unzersetzt bei 180—190°. Spec. Gew. = 1,465 bei 10°.

2. $CH_2Cl.CHCl.CH_2NO_3$. *Bildung.* Aus Allylalkoholchlorid $CH_2Cl.CHCl.CH_2(OH)$ und Salpetersäure. — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,3 bei 7°.

Chlorbromnitrohydrin $C_3H_5Cl.Br.(NO_3)$. *Bildung.* Durch Lösen von Bromchlorhydrin in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703). — Spec. Gew. = 1,7904 bei 9°.

Glycerinschwefelsäure $C_3H_8SO_6 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SO_4H)$. *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Vitriolöl (PELOUZE, *A.* 19, 211). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim Concentriren in ihre Componenten. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und sehr zersetzbar.

$Ca.(O_3H_7SO_6)_2$. Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalkwasser (PELOUZE, A. 20, 48).

Glycerindischwefelsäure $C_3H_8S_2O_9 = C_3H_5(OH)(HSO_4)_2$. *Bildung.* Entsteht aus Glycerintrischwefelsäure und Wasser in der Wärme (CLAESSON). — Die Säure und ihre Salze verhalten sich ganz wie die entsprechenden Derivate der Glycerintrischwefelsäure.

Glycerintrischwefelsäure $C_3H_8S_3O_{12} = C_3H_5(HSO_4)_3$. *Bildung.* Aus Glycerin und Schwefelsäurechlorid $SO_2(OH)Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 4). — Sehr hygroskopische Krystalle. Mischt sich mit Wasser unter Erhitzung und Abscheidung von freier Schwefelsäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser völlig in Glycerin und Schwefelsäure. Die Salze sind amorph und werden aus der wässrigen Lösung durch Alkohol öl- oder terpentinartig gefällt. — $Ba_3(C_3H_5S_3O_{12})_2$. *Darstellung.* Durch Sättigen der Säure bei 0° mit $BaCO_3$. — Wird beim Behandeln mit absol. Alkohol pulvrig.

Chlorhydrinschwefelsäure $C_3H_7ClSO_5 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2(SO_4H)$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). — Dickes Oel.

Nitrochlorhydrinschwefelsäure $C_3H_6NClSO_7 = CH_2Cl.CH(NO_3).CH_2(SO_4H)$ (?). *Bildung.* Durch Lösen von Chlorhydrinschwefelsäure in rauchender Salpetersäure; aus Epichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703). — Dicke, zähe, Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.

Glycerinsulfonsäure $C_3H_8SO_5 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thioglycerin $C_3H_8SO_2$ mit Salpetersäure (gleiche Volume Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und Wasser) (CARIUS, *A.* 124, 226). — Zerfließliches Gummi. Beständig. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und krystallisiren schwer. — Das Baryumsalz giebt mit 2 Mol. PCl_5 ein Chlorid, aus welchem Wasser Glycerinsulfonsäure regenerirt. Wendet man auf (½ Mol.) des Baryumsalzes 4 Mol. PCl_5 an, so tritt Spaltung in Trichlorhydrin, $SOCl_2$ u. s. w. ein.

$K.C_3H_7SO_5$. — $Ba(C_3H_7SO_5)_2$. Kleine Nadeln. — $Pb(C_3H_7SO_5)_2$ (bei 120°). Krystallisirt leicht; — $Pb_3(C_3H_5SO_5)_2$ Flockiger, rasch körnig werdender Niederschlag. Wird durch Fällen mit Bleiessig erhalten.

Chlorhydrinsulfonsäure $C_3H_7ClSO_4 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2(SO_3H)$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Epichlorhydrin und Natriumdisulfit auf 100° (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 126). — Syrup. Zieht begierig Feuchtigkeit an. Das Natriumsalz geht bei anhaltendem Kochen mit Natriumsulfit in glycerindisulfonsaures Natrium über (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 94).

$Na.C_3H_6ClSO_4 + 2H_2O$. Große monokline Krystalle. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in vier- und sechsseitigen, rhombischen Tafeln mit $1H_2O$. Nach PAZSCHKE krystallisirt es stets mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $Ca(C_3H_6ClSO_4)_2 + 6H_2O$. — $Ba.(C_3H_6ClSO_4)_2 + H_2O$. Schiefrhombische Tafeln. — $Pb(C_3H_6ClSO_4)_2 + 2H_2O$. Dünne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_6ClSO_4 + 3H_2O$. Nadeln.

Glycerindisulfonsäure $C_3H_8S_2O_7 = CH_2(SO_3H).CH(OH).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Kochen von Dichlorhydrin mit einer Lösung von Kaliumsulfit (SCHAEUFFELEN, *A.* 148, 111); aus Epichlorhydrin und überschüssigem Natriumsulfit (PAZSCHKE). — Syrup.

Salze: SCHÄUFFELEN.

$K_2.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Rhombische Oktaëder. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Warzen. In Wasser ziemlich schwer löslich. — $Pb.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Große Krystalle; in Wasser sehr löslich. — $Ag_2.C_3H_6S_2O_7$. Warzen. Unlöslich in absol. Alkohol.

Glycerintrisulfonsäure $C_3H_8S_3O_9 = CH_2(SO_3H).CH(SO_3H).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfitlösung (SCHAEUFFELEN). — $Ba_3(C_3H_5S_3O_9)_2$. — Krystallpulver. In Wasser sehr schwer löslich.

Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dithioglycerin $C_3H_8S_2O$ mit verdünnter Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 234). — Zerfließliches

Gummi. Die Salze sind meist zerfließlich. Das Baryumsalz giebt mit überschüssigem PCl_5: Trichlorhydrin, $SOCl_2$, $POCl_3$ u. s. w. Die freie Säure wird von verdünnter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Oxalsäure und Glycerinsulfonsäure oxydirt.

$Ba.C_6H_{10}S_3O_{10}$. — $Pb.C_6H_{10}S_3O_{10}$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu.C_6H_{10}S_3O_{10}$.

Borsaures Glycerin $C_3H_5.BO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Borsäureanhydrid (SCHIFF, BECHI, *Z.* 1866, 147, vergl. COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 380). — Glasige, gelbe Masse. Sehr hygroskopisch. Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. Alkohol ist bei 100° ohne Wirkung.

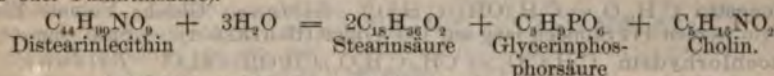
Glycerinphosphorsäure $C_3H_9PO_6 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(PO_4H_2)$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im normalen Menschenharn (SOTNITSCHEWSKY, *H.* 4, 214). — *Bildung.* Aus Glycerin und Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid (PELOUZE, *J. pr.* 36, 257). Beim Kochen von Lecithin oder Kephalin mit Barytwasser. — Die freie Säure zersetzt sich beim Concentriren unter Abgabe von Phosphorsäure. Zweibasisch.

Salze: THUDICHUM, KINGZETT, *J.* 1876, 557. — $Ca.C_3H_7PO_6$. Blättchen. Löst sich viel reichlicher in kaltem als in kochendem Wasser (P.). — $Ca(C_3H_8PO_6)_2$. — $Ba.C_3H_7PO_6$. Krystallisirt auch mit $1H_2O$. — $Pb.C_3H_7PO_6$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

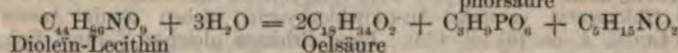
Lecithin (Protagon) $C_3H_5 \langle {\bar{A}_2 \atop PO_4H} \rangle C_2H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet in Thieren und Pflanzen. Im Gehirn (LIEBREICH, *A.* 134, 29), im Eidotter (GOBLEY, *J.* 1851, 589), in der Schweinsgalle (STRECKER, *A.* 123, 359), in der Bierhefe (HOPPE-SEYLER, *H.* 2, 427; 3, 378), im Blut (HERMANN, *J.* 1866, 743), in den Maiskörnern, Erbsen, Weizenkleber, Weinhefe (HOPPE, *J.* 1866, 698, 744), im Caviar u. s. w. — *Darstellung.* Aus Gehirn. Von Blut und Häuten befreites, fein zerriebenes Gehirn wird mit Aether erschöpft, der Rückstand mit absol. Alkohol bei 40° ausgezogen und der Auszug auf 0° abgekühlt. Man filtrirt den Niederschlag von Lecithin und Cerebrin ab, wäscht mit wenig kaltem absoluten Alkohol und zieht mit Aether Lecithin aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand bei 40° getrocknet, in wenig absol. Weingeist gelöst und auf — 7 bis — 10° abgekühlt, wobei Distearinlecithin sich ausscheidet, während Dioleïnlecithin gelöst bleibt (DIAKONOW).

Aus Eidotter. Eidotter wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und dann mit absolutem Weingeist bei 40—45° behandelt. Die Lösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung durch Kochsalz und Eis abgekühlt (DIAKONOW, *J.* 1868, 730).

Die Lecithine sind wachsartige, sehr hygroskopische Körper, in Wasser schleimig quellend, in Alkohol, Aether, Chloroform oder Oelen leicht löslich. Sie zerfallen beim Kochen mit Barytwasser in Glycerinphosphorsäure, Cholin und Stearinsäure (resp. Oelsäure oder Palmitinsäure).



$$\underset{\text{Distearinlecithin}}{C_{44}H_{90}NO_9} + 3H_2O = \underset{\text{Stearinsäure}}{2C_{18}H_{36}O_2} + \underset{\text{Glycerinphosphorsäure}}{C_3H_9PO_6} + \underset{\text{Cholin.}}{C_5H_{15}NO_2}$$



$$\underset{\text{Dioleïn-Lecithin}}{C_{44}H_{86}NO_9} + 3H_2O = \underset{\text{Oelsäure}}{2C_{18}H_{34}O_2} + C_3H_9PO_6 + C_5H_{15}NO_2$$

Beim Schütteln einer ätherischen Lecithinlösung mit schwefelsaurem Wasser geht schwefelsaures Cholin in die wässrige Schicht, während im Aether freie Distearinglycerinphosphorsäure $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2(PO_4H_2)$ (u. s. w.) gelöst bleibt, deren Kaliumsalz krystallisirt.

STRECKER (*A.* 148, 80) behandelte Eidotter mit einer Mischung von Aether und Alkohol, destillirte den Aether ab, gab zum Rückstand Weingeist und fällte die vom ausgeschiedenen Oele abfiltrirte Lösung mit alkoholischem, salzsauren Platinchlorid. Es fiel gelbliches Lecithinchloroplatinat nieder, das durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Durch Zerlegen des Platinsalzes mit H_2S wurde salzsaures Lecithin gewonnen, das beim Verdunsten als eine wachsartige Masse zurückblieb. Silberoxyd setzte aus dem salzsauren Salze das Lecithin in Freiheit, das sich als sehr unbeständig erwies (ebenso seine Verbindungen) und beim Kochen mit Barytwasser in Oelsäure, Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin zerfiel. Zusammensetzung: $C_{42}H_{84}PNO_9$. — $(C_{42}H_{83}PNO_8.Cl)_2 + PtCl_4$, gelber, flockiger Niederschlag; leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; daraus durch Weingeist fällbar. Die ätherische Lösung zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. — Lecithin wird aus ätherisch-alkoholischer Lösung durch alkoholische Chlorcadmiumlösung gefällt. Der Niederschlag ist in Aether und Alkohol wenig löslich, löst sich aber in salzsäurehaltigem Weingeist.

Protagon $C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$. GAMGEE und BLANKENHORN (*B.* 12, 1229) stellen Protagon dar durch anhaltendes und wiederholtes Digeriren von frischem (von Blut und

Häuten möglichst befreitem) und zerkleinertem Gehirn mit Alkohol (von 85°, bei Die alkoholischen Auszüge werden auf 0° abgekühlt und dem Ausgeschiedenen kalten Aether Cholsterin u. a. Körper entzogen. Man reinigt das Produkt durch in Alkohol bei 45° und Abkühlen. — Scheidet sich bei langsamem Abkühlen ab; bei raschem Abkühlen amorph, granulirt. Bräunt sich, nach dem Trocknen P_2O_5, bei 150° und beginnt bei 200° zu schmelzen. Wird bei längerem Kochen Aether zersetzt.

Cephalin $C_{42}H_{79}PNO_{13}$. *Vorkommen.* Im Gehirn. (THUDICHUM, Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Glycerinphosphorsäure und Basen.]

Arsenigsaures Glycerin $C_3H_5.AsO_3$. *Bildung.* Man erhitzt 20 Thle. 19 Thln. Glycerin (SCHIFF, *J.* 1867, 574). — Fettähnlich. Schmilzt bei 50°, oberhalb 250°. Löslich in Wasser, Alkohol, Glycerin. Die wässrige Lösung enthält freies Glycerin und arsenige Säure.

Verbindungen von Glycerin mit organischen Säuren. Beim Erhitzen überschüssigem Glycerin mit (fetten) Säuren auf 200° entsteht vorzugsweise ein saurer Ester. Beim Erhitzen mit mehr Säure und auf 240—250° bildet neutrale (dreifach-saure) Ester. Die zweifach-sauren Ester sind schwer halten. Man erhitzt Glycerin mit 2 Mol. Säure auf 200°. Zuweilen gelingt durch Erhitzen der neutralen Ester mit Glycerin auf 200° zweifach-saure Ester stellen. Das Produkt enthält in jedem Falle freies Glycerin und freie Säure. hitzt es deshalb mit wenig Aether, giebt gelöschten Kalk hinzu und erhitzt lang auf 100°. Durch Auskochen mit Aether wird nun blos der gebildete Ester zogen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 216). Beim Behandeln von Glycerin mit Säure entstehen gemischte salzsaure Ester. $C_3H_8O_3 + C_2H_3OCl = C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2)Cl$

Durch Alkalien (besonders in alkoholischer Lösung), auch durch Bleioxyd, werden Ester des Glycerins verseift. Ebenso wirkt Wasser bei 220°. Ammoniak spaltet in Säureamid und Glycerin. Concentrirte Salzsäure wirkt sehr leicht bei 100° gleiche Zerlegung bewirkt conc. Schwefelsäure, doch pflegt diese Säure gleich die Spaltungsprodukte einzuwirken. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas und Erhitzen tritt ebenfalls Zerlegung in Glycerin und (ROCHLEDER, *A.* 59, 260). Nur die Ester der kohlenstoffärmsten Säuren sind flüchtig, alle übrigen entwickeln beim Erhitzen Akroleïn und andere Zersetzungsprodukte.

Monoformin $C_4H_8O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von mit Oxalsäure auf 190° (TOLLENS, HENNINGER, *Bl.* 11, 395). Man zieht das Monoformin mit Aether aus. — Siedet im Vacuum bei 165°. Zerfällt beim unter gewöhnlichem Druck in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol.

Monoacetin $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Gleiche Volume und Glycerin werden 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (BERTHELOT). — Spec. Gew.

Acetochlorhydrin $C_5H_9ClO_3 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2Cl$ *Bildung.* Glycerin und Chloracetyl entsteht Acetodichlorhydrin, neben wenig Acetochlorhydrin (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 52, 433). Beim Erhitzen gleicher Volume Epichlorhydrin und Eisessig auf 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Siedep.: 250°.

Ein isomeres Acetochlorhydrin (?) entsteht bei der Einwirkung chloriger Säure auf Allylacetat. — Siedep.: 230°. Spec. Gew. = 1,27 bei 9°.

Acetodichlorhydrin $C_5H_8Cl_2O_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Glycerin und Chloracetyl oder bei mehrtägigem Einleiten von Salzsäuregas in 100° erhitztes Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (B., L.); aus Epichlorhydrin (TRUCHOT, *A.* 138, 97) oder Dichlorhydrin (HENRY, *B.* 4, 704) und bei 100°. — Siedep.: 205° (B., L.), 202—203° (bei 740 mm); spec. Gew. = (T.); 194—195°; spec. Gew. = 1,274 bei 8° (H.).

Acetobromhydrin $C_5H_9BrO_3$. *Bildung.* Aus Glycerin und Bromacetyl *J.* 1878, 523). — Siedep.: 175° bei 100° mm.

Acetochlorbromhydrin $C_5H_8ClBrO_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Br$ (?). Aus Glycerin und einem äquivalenten Gemisch von Chloracetyl und Bromacetyl — Siedet unzersetzt bei 228°. In Wasser wenig löslich.

Diacetin $C_7H_{12}O_5 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2(C_2H_3O_2)$ (?). *Bildung.* Aus und Eisessig bei 200—275° (B.). — Siedep.: 280°. Spec. Gew. = 1,184 bei von Chloracetyl bei 250° kaum angegriffen (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 344). (*J.* 1876, 343) erhielt aus Epichlorhydrin und Silberacetat bei 160° ein siedendes Diacetin vom spec. Gew. = 1,148 bei 23°. Vielleicht die

Diacetochlorhydrin $C_7H_{11}ClO_4 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf ein Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (B., L.); aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 180° (TRUCHOT, *A.* 138, 299). — Siedep.: 245° bei 740 mm; spec. Gew. 1,243 bei 4°.

Triacetin $C_9H_{14}O_6 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. *Vorkommen.* In kleiner Menge in einigen Fetten (CHEVREUL), im Oele der Samen des Spindelbaums (Evonymus europaeus) (SCHWEIZER, *J.* 1851, 444). — *Bildung.* Aus Tribromhydrin und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 102, 339); aus Diacetin und 15—20 Thln. Eisessig bei 250° (B.). — *Darstellung.* Man kocht 40 Stunden lang 1 Thl. entwässertes Glycerin mit 2 Thln. Eisessig, fraktionirt, löst das bei 257—260° Uebergehende in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (SCHMIDT, *A.* 200, 100). Siedep.: 268° (W.); 267—268° (i. D.) (SCHMIDT); spec. Gew. = 1,174 bei 8° (B.). — 1 Thl. löst sich in 5,6 Thln. Wasser von 27° (SCH.).

Chloracetyltriacetin $C_{11}H_{17}ClO_7 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3.C_2H_2O.Cl$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 200°, neben Diacetochlorhydrin (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Siedep.: 240° bei 20 mm.

Monobutyrin $C_7H_{14}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Buttersäure und überschüssigem Glycerin bei 200° (B.). — Spec. Gew. = 1,088 bei 17°. 8 Vol. desselben mischen sich mit 3 Vol. Wasser. Auf Zusatz von 5 oder mehr Vol. Wasser entsteht eine Emulsion.

Butyrodichlorhydrin $C_7H_{12}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_4H_7O_2).Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Chlorbutyryl bei 100° (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Siedep.: 226—227° bei 738 mm. Spec. Gew. = 1,194 bei 11°.

Dibutyrin $C_{11}H_{20}O_5 = CH_2(C_4H_7O_2).CH(OH).CH_2(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Buttersäure und Glycerin bei 275° (B.). — Spec. Gew. = 1,083 bei 17°.

Tributyrin $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$. *Vorkommen.* Im Butterfett (CHEVREUL). — *Bildung.* Aus Dibutyrin und 10—15 Thln. Buttersäure bei 240° (B.). — Spec. Gew. = 1,056 bei 8°.

Isovalerin $C_8H_{16}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_5H_9O_2)$. — Spec. Gew. = 1,100 bei 16° (B).

Isovalerodichlorhydrin $C_8H_{14}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_5H_9O_2).Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Isovalerylchlorid (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Siedep.: 245° (bei 737 mm); spec. Gew. = 1,149 bei 11°.

Diisovalerin $C_{13}H_{24}O_5 = C_3H_5(OH)(C_5H_9O_2)_2$. *Bildung.* Gleiche Volume Glycerin und Isovaleriansäure werden auf 275° erhitzt (B.). — Spec. Gew. = 1,059 bei 16°.

Triisovalerin $C_{18}H_{32}O_6$. *Vorkommen.* Im Delphinöl (von Delphinus globiceps) (CHEVREUL). — *Bildung.* Aus Diisovalerin und Isovaleriansäure bei 220° (B.).

Trilaurin (Laurostearin) $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$. *Vorkommen.* In den Lorbeeren (MARSSON, *A.* 41, 330); in den Pichurimbohnen (STHAMER, *A.* 53, 390); im Cocosnussöl (GÖRGEY, *A.* 66, 290). — *Darstellung.* Man kocht Lorbeeren oder Pichurimbohnen mit Alkohol aus. — Nadeln. Schmelzp.: 45°.

Trimyristin $C_{45}H_{86}O_6 = C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$. *Vorkommen.* In der Muskatbutter (PLAYFAIR, *A.* 37, 153). — *Darstellung.* Gepulverte Muskatnüsse werden mit Benzol (oder besser mit Aether) ausgezogen. Die bei freiwilligem Verdunsten des Auszuges gewonnenen Krystalle presst man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus einem Gemenge von 1 Thl. Alkohol (von 90%) und 3 Thln. Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, um (COMAR, *J.* 1859, 366). — Krystalle. Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 55° (MASINO, *A.* 202, 173); 46° (aus „Otoba" d. i. dem Fett der Myristica Otoba [in Neu-Granada] dargestellt) (URICOECHEA, *A.* 91, 369).

Monopalmitin $C_{19}H_{38}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{16}H_{31}O_2)$. *Bildung.* Aus Glycerin und Palmitinsäure bei 200° (B.). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°.

Dipalmitin $C_{35}H_{68}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{16}H_{31}O_2)_2$. *Bildung.* Palmitinsäure und Glycerin werden 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (B.). — Mikroskopische Tafeln und Nadeln. Schmelzp.: 59°.

Dipalmitochlorhydrin $C_{35}H_{67}ClO_4 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2.Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin 2 Mol. Palmitylchlorid $C_{16}H_{31}OCl$ (VILLIER, *B.* 9, 1933). — Schmelzp.: 44°.

Tripalmitin $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$. *Vorkommen.* In allen Fetten, die beim Verseifen Palmitinsäure liefern. — *Bildung.* Dipalmitin wird 8 Stunden lang mit 8—10 Thln. Palmitinsäure auf 250° erhitzt (B.). — *Darstellung.* Aus Palmöl. Palmöl wird durch Pressen vom Flüssigen befreit und der Rückstand 6—7 mal mit Alkohol ausgekocht, wodurch freie Palmitinsäure und Oelsäure in Lösung gehen. Das Ungelöste krystallisirt man

wiederholt aus Aether um (STENHOUSE, *A.* 36, 54). — Krystalle. Schmelzp.: ... Tripalmitin, aus dem Talg der Früchte von Stillingia sebifera dargestellt, schmilzt ... (MASKELYNE, *J.* 1855, 519). — Fast unlöslich in Weingeist. Kochender absoluter Alk... löst sehr wenig. Sehr leicht löslich in Aether.

Monostearin $C_{21}H_{42}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{18}H_{35}O_2)$. Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: ... Siedet unzersetzt im luftleeren Raum. Sehr wenig löslich in kaltem Aether (B.).

Stearochlorhydrin $C_{21}H_{41}ClO_3 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)Cl$. *Bildung.* Ein Gem... von Stearinsäure und Glycerin wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt (B.). — Kryst... Schmelzp.: 28°.

Distearin $C_{39}H_{76}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. — Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 58° (B.).

Tristearin $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$. *Vorkommen.* In vielen Fetten, namentlich den festen Fetten des Thierreichs. — *Bildung.* Monostearin wird 3 Stunden lang mit 15—20 Thln. Stearinsäure auf 275° erhitzt (B.). — *Darstellung.* Es gelingt nicht durch (selbst 32maliges) Umkrystallisiren von Hammelfett aus Aether (DUFFY, *J.* 1852, 507) ... reines Tristearin darzustellen (HEINTZ, *J.* 1854, 447). Doch erhielten BOUIS und PIMENTEL aus dem Fett der Samen von Brindonia indica reines (bei 70° schmelzendes) Tristearin.

Krystallisirt. Schmilzt vorübergehend bei 55° und dauernd bei 71,5° (HEINTZ). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) = 0,9245 bei 65,5° (DUFFY). Destillirt unzersetzt im Vacuum. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem.

Monoarachin $C_{23}H_{46}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{20}H_{39}O_2)$. Körner. Fast unlöslich in kaltem Aether (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 355).

Diarachin $C_{43}H_{84}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{20}H_{39}O_2)_2$. Feine Körner. Schmelzp.: 7...

Triarachin $C_{63}H_{122}O_6 = C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_3$. Aehnelt dem Mono- und Diarachin. Sehr wenig löslich in Aether (B.).

Monooleïn $C_{21}H_{40}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{18}H_{33}O_2)$. *Bildung.* Bei 18stündigem Erhitzen von Oelsäure mit überschüssigem Glycerin auf 200° (B.). — Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 0,947 bei 21°. Erstarrt langsam bei 15—20°.

Dioleïn $C_{39}H_{72}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 0,921 bei ... Beginnt bei 10—15° zu krystallisiren (B.).

Trioleïn $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der fetten Oele; in kleiner Menge in den festen Fetten. — *Bildung.* Aus Glycerin und überschüssiger Oelsäure bei 240° (B.). Das gebildete Oleïn wird, wie immer, mit Kalk und Aether gereinigt und die genügend concentrirte ätherische Lösung mit 8—10 Vol. Weingeist gefällt.

Flüssig. Siedet unzesertzt im Vacuum. Sehr wenig löslich in Weingeist, sehr leicht löslich in Aether. Wird von Bleioxyd und Wasser bei 100° sehr langsam verseift. Bleibt Olivenöl 24 Stunden lang mit kalter Natronlauge in Berührung, so bleibt das Triolein allein unverseift zurück.

Trielaïdin $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Olivenöl. — Krystallwarzen. Schmelzp.: 32° (MEYER, *A.* 35, 17...), 38° (DUFFY, *J.* 1852, 511). In Alkohol fast ganz unlöslich. Sehr leicht löslich in Aether.

Pyruvin $C_6H_{10}O_5 = C_3H_5(OH)_2(C_3H_3O_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Weinsäure (SCHLAGDENHAUFFEN, *Z.* 1871, 701). — Sublimirt bei 100° in Blättchen. Schmelzp.: 78°. Siedep.: 242°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und besonders in $CHCl_3$. Löst sich in Wasser unter Zersetzung.

Ricinelaïdin $C_{39}H_{72}O_7 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinusöl (PLAYFAIR, *A.* 60, 322). — Warzen. Schmelzp.: ... (P.), 45° (BOUIS, *J.* 1855, 523). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei der trocknen Destillation Oenanthol (BERTAGNINI, *A.* 85, 282).

Succinin $C_7H_{10}O_5 = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)$. *Bildung.* Gleiche Theile Bernsteinsäure und Glycerin werden auf 220—230° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1856, 602). — Schwarzbraune harte Masse. Unlöslich in Aether und CS_2. Löst sich langsam beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Wird bei längerem Kochen mit Bleioxyd gespalten.

Glycerinbernsteinsäure *Bildung.* Gleiche Aequivalente Glycerin und Bernsteinsäure werden auf 160° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — Brauner Syrup, leicht löslich in Wasser. Das **Bleisalz** ist schleimig, in Wasser und auch etwas in Weingeist löslich und äufserst leicht zersetzbar.

Sebacin $C_{16}H_{30}O_8$ (?) $= (C_3H_5)_2(OH)_4(C_{10}H_{16}O_4)$. *Bildung.* Aus Sebacinsäure u...

Glycerin bei 200°; durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Sebacinsäure und Glycerin bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 293). — Krystallinisch.

Glycidderivate. Als Glycidäther werden die Derivate des Glycids $C_3H_6O_2$, eines Anhydrids des Glycerins bezeichnet. Man betrachtet das Glycid als einen zweisäurigen Alkohol, insofern die Epidichlorhydrine $C_3H_4Cl_2$ sich als zweifachsalzsaure Glycidäther auffassen lassen. $C_3H_6O_2 + 2HCl = C_3H_4Cl_2 + 2H_2O$. Glycid ist aber unzweifelhaft —O— $CH_2.CH.CH_2.OH$, d. h. ein einsäuriger Alkohol. Glycidäther sind bis jetzt — das β-Epidichlorhydrin ausgenommen — nicht durch direkte Wasserentziehung aus den Glycerinäthern erhalten worden. Man gewinnt sie aus den Haloïdäthern des Glycerins durch Behandeln mit Kali. $C_3H_5(OH)Cl_2 = C_3H_5ClO + HCl$. Dafür nehmen die Glycidäther leicht Wasser, Säuren, Alkohole u. s. w. auf, um in Glycerinäther überzugehen (REBOUL, *A. Spl.* 1, 221 od. *A. ch.* [3] 60, 5).

Glycid $C_3H_6O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Glycidacetat mit gepulvertem Aetznatron (GEGERFELDT, *Bl.* 23, 160). HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 112) vermochte auf diese Weise kein Glycid zu erhalten. Er beobachtete aber die Bildung desselben, in kleiner Menge, beim Eintragen von 1 Thle. gepulvertem Baryumoxyd BaO in ein Gemisch von 1 Thle. Glycerinmonochlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ und 1 Thl. absolutem Aether. Bei diesen Reaktionen entstehen noch etwas Epichlorhydrin und eine in Aether unlösliche Verbindung von Glycid mit Baryt (?). Nach BRESLAUER (*J. pr.* [2] 20, 192) erhält man Glycid durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Glycidacetat mit gepulvertem Aetznatron, unter Abkühlung. — Flüssig. Siedep.: 161—163° (G.), 157—160° (H.); spec. Gew. = 1,165 bei 0°. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich sehr rasch mit Wasser zu Glycerin, langsamer mit Alkohol, sehr rasch mit Glycerin zu Polyglycerinen. Verbindet sich mit Säuren zu Glycerinestern; mit verd. Salpetersäure entsteht Mononitroglycerin (H.). — Reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung, bei gewöhnlicher Temperatur, Silber (B.).

Pyroglycid (Diglycid) $(C_3H_5O.OH)_2$ — s. S. 540.

Epichlorhydrin (Salzsaures Glycid) $C_3H_5ClO = CH_2.CH.CH_2Cl$ (—O— zwischen den ersten CH-Gruppen). *Bildung.* Aus Glycerin und PCl_5 oder beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit Salzsäure (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 67); beim Behandeln von Dichlorhydrin (REBOUL) oder Allylalkoholchlorid $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ (TOLLENS, MÜNDER, *Z.* 1871, 252) mit Kali. — *Darstellung.* Man fügt zu 550 ccm Dichlorhydrin allmählich 250 g gepulvertes Natron hinzu. Die Masse erhitzt sich, doch darf die Temperatur nicht über 130° steigen. Hierauf wird destillirt (PREVOST, *J. pr.* [2] 12, 160). Bei dieser Reaction wird stets ein beträchtlicher Theil des Dichlorhydrins in Glycerin übergeführt (CLAUS, *B.* 10, 557).

Flüssig. Siedep.: 117° (i. D.) bei 755,5 mm. Spec. Gew. = 1,2040 bei 0°, = 1,1633 bei 50° (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 123). Siedep.: 116,56° (cor.); spec. Gew. = 1,20313 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 207. — Unlöslich in Wasser. Bei 36stündigem Erhitzen mit ½ Vol. Wasser auf 100° entsteht Chlorhydrin, neben wenig Dichlorhydrin und Glycerin. Verbindet sich beim Schütteln mit rauchender Salzsäure zu α-Dichlorhydrin. Noch leichter erfolgt die Einwirkung von HBr, und mit rauchender Jodwasserstoffsäure geht die Vereinigung mit äußerster Heftigkeit vor sich. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 100° entsteht Acetochlorhydrin (REBOUL). Mit Essigsäureanhydrid bildet sich bei 180° Diacetochlorhydrin (TRUCHOT, *A.* 138, 299) und mit Silberacetat Diacetin (LAUFER). — Epichlorhydrin und Chloracetyl verbinden sich bei 100° zu Acetodichlorhydrin. Daneben entstehen Ester von Polyglycerinen (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Mit conc. Schwefelsäure giebt Epichlorhydrin Chlorhydrinschwefelsäure. Beim Kochen mit Natriumdisulfitlösung entsteht Chlorhydrinsulfonsäure, welche durch weiteres Behandeln mit Natriumsulfit in Glycerindisulfonsäure übergeht. — Epichlorhydrin verbindet sich mit unterchloriger Säure zu Propylphycitdichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O_2$ (CARIUS, *A.* 134, 73). — Mit Brom entstehen bei 100° Chlortribromaceton $C_3H_2ClBr_3O$ und Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO (?). PCl_5 erzeugt Trichlorhydrin, PBr_5 giebt Chlordibromhydrin (R.). — Gleiche Volume Alkohol und Epichlorhydrin, auf 180° erhitzt, bilden Dichlorhydrin, Diäthylin, Aethylchlorhydrin. Ebenso entstehen mit Fuselöl bei 220° Isoamylchlorhydrin und wenig Dichlorhydrin (R.). Epichlorhydrin und Bromäthyl erzeugen bei 200° Chlorbromäthylin $C_3H_5(OC_2H_5)ClBr$. — Von Salpetersäure wird Epichlorhydrin in Chlormilchsäure übergeführt (RICHTER). — Natrium in eine ätherische Epichlorhydrinlösung eingetragen, liefert ein bei 215—220° siedendes Oel $C_6H_{10}O_2$ (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 186), neben anderen Produkten (CLAUS, *B.* 10, 556). Das Oel bildet mit Kochsalz eine gelbe, völlig unlösliche Verbindung $C_6H_{10}O_2.2NaCl$ (HANRIOT, *Bl.* 32, 552). —

Natriumamalgam reducirt das Epichlorhydrin zu Isopropylalkohol (BUFF.). — sich mit Blausäure bei 120° zum Nitril einer Chloroxybuttersäure. Mit Epicyanhydrin (Nitril der Epihydrincarbonsäure); mit Chlorameisenester und amalgam erhält man Epihydrincarbonsäureester. — Beim Kochen mit Kalium sich Glycidacetat; beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol treten glycide $(C_3H_6O_2)_n$ (Siedep.: 240—260°), und zwar wesentlich Diglycid auf (RICHTER, *B.* 10, 682). — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wird (REBOUL), neben wenig Polyglycerinäthyläther (REBOUL, LOURENÇO) erhalten *J.* 1876, 343) — Concentrirtes, wässriges Ammoniak liefert die Base alkoholischem Ammoniak entsteht wahrscheinlich Chlorhydrinimid Verhalten zu wasserfreiem Ammoniak: HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 96.

Epichlorhydrin-Phosphorchlorür $C_3H_5ClO.PCl_3$. *Bildung.* Beim von Epichlorhydrin mit PCl_3 (HANRIOT, *Bl.* 32, 551). — Flüssig. Siedep.: bei 100 mm. Wird von kaltem Wasser langsam in Epichlorhydrin und Säure zerlegt.

Epichlorhydrin und Cyansäure $C_4H_6ClNO_2 = CH_2Cl.CH$——O. / $CH_2.NH.CO$

Epichlorhydrin wird von AgCyO nicht angegriffen. Kocht man aber 1 Thl. hydrin mit 1 Thl. KCyO und 10 Thln. H_2O, so löst es sich, und beim Lösung krystallisirt die Verbindung $C_4H_6ClNO_2 = C_3H_5ClO + CNHO$ (THOMSEN, 2136). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 106°. Nicht unzersetzt flüchtig. Alkohol und in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Bleibt beim mit Wasser im Rohr auf 150° unverändert. Concentrirte Salzsäure spaltet Umständen CO_2, NH_3 und HCl ab. Dieselben Spaltungsprodukte werden beim mit verd. Kalilauge erhalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 170° entsteht $CO(NH.C_6H_5)_2$ u. a.

Acetylderivat $C_4H_5(C_2H_3O)ClNO_2 =$ $CH_2Cl.CH$——O / $CH_2.N(C_2H_3O).CO$. *Bildung.* $C_4H_6ClNO_2$ und Essigsäureanhydrid bei 180°. — Krystalle. Schmelzp.: 79°. lich in Alkohol und heifsem Wasser.

Dichlorglycid $C_3H_4Cl_2$ — s. Dichlorpropylen.

Epibromhydrin C_3H_5BrO. *Bildung.* Aus Dibromhydrin und conc. (REBOUL). Bei der Destillation des Additionsproduktes von Brom an Aceton neben Akroleïn (LINNEMANN, *A.* 125, 310). — Siedep.: 138—140° spec. Gew. = bei 14° (BERTHELOT, LUCA). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu demselben bromhydrin, das auch aus Epichlorhydrin und HBr entsteht (R.).

Epijodhydrin C_3H_5JO. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und trocknem KJ (REBOUL). — Siedep.: 160—180°. Spec. Gew. = 2,03 bei 13°. Unlöslich in Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, mit HBr und HJ.

Epicyanhydrin $C_3H_5(CN)O$ — s. S. 444.

Aethylglycidäther $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloräthylin $(OC_2H_5)Cl$ und Kali (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 57). — *Darstellung.* Epichlorhydrin 10 Stunden lang mit dem gleichen Volumen Alkohol auf 180° erhitzt und das conc. Kalilauge zerlegt (REBOUL). — Siedep.: 128—129°. Spec. Gew. = 0,94 (HENRY, *B.* 5, 450). Löslich in 4—5 Vol. kalten Wassers. Verbindet sich mit Salzsäure zu Chloräthylin.

Isoamylglycidäther $C_8H_{16}O_2 = C_3H_5O_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus hydrin und Kali (REBOUL). — Siedep. 188°. Spec. Gew. = 0,90 bei 20°. mit rauchender Salzsäure zu Isoamylchlorhydrin.

Glycidacetat $C_5H_8O_3 = C_3H_5O_2.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von hydrin mit trocknem Kaliumacetat (GEGERFELT, *Bl.* 23, 160) auf dann auf 150°. Daneben entsteht eine bei 258—261° siedende polymere (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 190). — Siedep.: 168—169° (G.). Spec. Gew. = 1,129 Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber aus. Verbindet Salzsäure. Beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit gepulvertem steht das freie Glycid $C_3H_6O_2$.

Polymeres Glycidacetat $(C_3H_5O_2.C_2H_3O)_x$. *Bildung.* Entsteht als bei der Darstellung von Glycidacetat aus Epichlorhydrin und Kaliumacetat; auch bei längerem und hohem Erhitzen von Glycidacetat (BRESLAUER, *J. pr.* [2]

Flüssig. Siedep.: 258—261°. Spec. Gew. = 1,204 bei 20°. Giebt beim mit Natron Diglycid $(C_3H_5O.HO)_2$.

Thioglycid C_3H_6OS. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und alkoholischem KHS (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 66). — Zähe Flüssigkeit, die nach 3—4 Tagen erstarrt. Sehr schwach, aber unangenehm riechend. Unlöslich in Wasser und Aether. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung. Seine alkoholische Lösung giebt mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge.

Dithioglycid $C_3H_6S_2$. *Bildung.* Aus Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$ bei 140°. (CARIUS, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absoluten Alkohol.

Verbindungen des Glycerins mit Aldehyden (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 126).

Acetoglyceral $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5(OH).C_2H_4$. *Bildung.* Aldehyd und Glycerin werden 30 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. — Siedep.: 184—188°; spec. Gew. = 1,081 bei 0°. Wenig löslich in Wasser. Wird durch Wasser ziemlich leicht gespalten.

Isovaleroglyceral $C_8H_{16}O_3 = C_3H_5(OH).C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Glycerin bei 170—180°. — Siedep.: 224—228°; spec. Gew. = 1,027 bei 0°. Zersetzt sich an feuchter Luft.

Glycerinäther $C_6H_{10}O_3 = (C_3H_5)_2O_3$. *Bildung.* Aus dem Jodhydrin $C_6H_{11}JO_2$ und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 311). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol, (GEGERFELDT, *B.* 4, 919; TOLLENS, *Z.* 1871, 528); bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254). Darstellung und Eigenschaften: ZOTTA, *A.* 174, 90. — Siedep.: 171—172° (Z.). Spec. Gew. = 1,16 bei 16° (Z.), = 1,0907 bei 18° (G.). — In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu Glycerin. Verbindet sich heftig mit Brom zu Dibromhydrin. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Das Chromsäuregemisch oxydirt zu Ameisensäure und Essigsäure.

Thioglycerine: CARIUS, *A.* 124, 221.

Monothioglycerin $C_3H_8O_2S = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Monochlorhydrin wird mit einer Lösung von (2 Mol.) Kaliumsulfhydrat in dem doppelten Gewichte Alkohol eine halbe Stunde lang gekocht. Man fällt mit Salzsäure und verdunstet bei höchstens 50°. — Sehr zähflüssig. Spec. Gew. = 1,295 bei 14,4°. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Glycerinsulfonsäure. Zersetzt sich vollständig bei 125° unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von $C_6H_{12}O_3S$(?). — Ein Atom Wasserstoff wird leicht durch (schwere) Metalle vertreten.

$Hg.(C_3H_7O_2S)_2$. Weifses Pulver. Schmilzt bei 50—60°. — $Pb(C_3H_7O_2S)_2$. Gelber Niederschlag. Erweicht bei etwa 80°.

Dithioglycerin $C_3H_8OS_2 = CH_2(SH).CH(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und (4 Mol.) KHS. — Zähflüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 14,4°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlensäure fällbar. Zerfällt bei 130° in Schwefelwasserstoff und $C_6H_{12}OS_3$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. Enthält zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

$Hg.C_3H_6OS_2$. Weifs, schmilzt gegen 90°. — $Pb.C_3H_6OS_2$. Gelbes Pulver.

Trithioglycerin $C_3H_8S_3 = C_3H_5(SH)_3$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin und alkoholischem KHS. — Spec. Gew. = 1,391 bei 14,4°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, daraus durch Aether und Wasser fällbar. Zerfällt bei 140° in Schwefelwasserstoff und Dithioglycid $C_3H_6S_2$. Enthält drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

$Pb_3(C_3H_5S_3)_2$. Gelb. — $Cu_3(C_3H_5S_3)_2$. Schmutzig blaugrün. — $Ag_3.C_3H_5S_3$. Gelblich.

Ammoniakderivate des Glycerins.

Glyceramin $C_3H_9NO_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Dibromhydrin in absoluten Alkohol; entsteht auch in geringer Menge aus Monochlorhydrin und NH_3. (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 74; vgl. HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 94). — Flüssig, leicht löslich in Wasser und Aether; wird der wässrigen Lösung nicht durch Aether entzogen. — $(C_3H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$, orangefarbener Körper.

Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O = CH_2(NH_2).CH(OH).CH_2(NH_2)$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und (absolut.) alkoholischem Ammoniak (1—1,5g NH_3 in 100 ccm der Lösung) bei 100°, neben Glycidamin C_3H_7NO (CLAUS, *A.* 168, 36). — Die vom Salmiak abfiltrirte und durch Stehen über Schwefelsäure von Ammoniak befreite Lösung wird, nach und nach, mit wasserfreiem Aether versetzt. Erst fällt noch etwas Salmiak aus, dann das Diamidohydrinsalz und zuletzt das Glycidaminsalz. — $C_3H_{10}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Glycidamin $C_3H_7NO = O\langle{}^{CH_2}_{CH.CH_2NH_2}$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und 1 bis $1^1/_2$ procentigem Ammoniak (s. Diamidohydrin).

$C_3H_7NO.HCl$. Aeufserst hygroskopische Krystalle — $(C_3H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_6H_{12}ClNO_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von Epichlorhydrin mit starkem wässrigem Ammoniak (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 124). $2C_3H_5ClO + 2NH_3 = C_6H_{12}ClNO_2 + NH_4Cl$. — Man verdampft im Wasserbade, löst den Rückstand in Salzsäure, verdampft und behandelt das Zurückbleibende mit Alkohol, bis es pulvrig wird. Das Pulver fällt man mit Platinchlorid.

$(C_6H_{12}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_6H_{12}BrNO_2$. *Bildung.* Fällt beim Einleiten von Ammoniakgas in reines Dibromhydrin, mit Bromammonium gemengt, nieder. Man behandelt den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether, wobei die Base als ein amorpher unlöslicher Körper zurückbleibt (BERTHELOT, LUCA).

Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und 4procentigem alkoholischem Ammoniak (CLAUS, *A.* 168, 30). $4C_3H_6Cl_2O + 9NH_3 = C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4 + 6NH_4Cl$. — Aus Epichlorhydrin und alkoholischem Ammoniak (REBOUL, *A. Spl.* 1, 224).

Darstellung. Je 10 g Dichlorhydrin und 80 ccm einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol (etwa 4 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) werden 14 Stunden lang im Kochsalzbade erhitzt.

Amorph, in Wasser, Alkohol, Aether und concentrirten Säuren völlig unlöslich. Quillt beim Kochen mit Wasser zu einer voluminösen Gallerte auf. Wird beim Kochen mit conc. Säuren oder Kalilauge nicht verändert. — Bei der trocknen Destillation des Chlorhydrinimids werden zwei flüchtige, zweisäurige Basen gebildet, die man durch fraktionirtes Fällen mit Platinchlorid trennt. Erst fällt das Salz $C_{15}H_{26}N_2.2HCl + PtCl_4$ aus. Aus den Mutterlaugen krystallisirt $C_{20}H_{28}N_4.2HCl + PtCl_4$ (CLAUS, *B.* 8, 244).

Trimethylglycerammoniumchlorid $C_6H_{16}NClO_2 = CH_2(OH).CH_2(OH).CH_2.N(CH_3)_3Cl$. *Bildung.* Aus Monochlorhydrin und Trimethylamin bei 100° (V. MEYER, *B.* 2, 186; HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 99). — Das Chlorid bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die bei langem Kochen mit Barytwasser allmählich, unter Bildung von Trimethylamin, zersetzt werden.

$(C_6H_{16}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Tafeln (H.) — $C_6H_{16}NO_2.Cl + AuCl_3$. Kleine orangefarbene Krystalle. Ziemlich löslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Oele.

Polyglycerine. Gerade so wie aus dem Glykol durch Wasseraustritt Polyglykole entstehen, so entstehen durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle Glycerin, unter Wasseraustritt, Polyglycerine. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 299), oder durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Glycerin oder Glycerinäthern (LOURENÇO, REBOUL, *A.* 119, 233). — *Darstellung.* Glycerin, mit $^1/_2$% seines Gewichtes Wasser versetzt, wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt. Man fügt gleichviel Glycerin hinzu und erhitzt 12—15 Stunden lang am Kühler bei 100°. Das unter gewöhnlichem Druck bei 150—275° Uebergehende besteht aus Dichlorhydrin, Diglycerinmonochlorhydrin und Diglycerindichlorhydrin. Man setzt nun die Destillation unter einem Druck von 10 mm fort und gewinnt bei 220—230° siedendes Diglycerin und bei 275—285° siedendes Triglycerin (L.).

Diglycerin (Pyroglycerin) $C_6H_{14}O_5$. Zähflüssig. Siedep. 220—230° bei 10 mm. Wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Unlöslich in Aether.

Triäthyldiglycerinäther $C_{12}H_{26}O_5 = C_6H_{11}(C_2H_5)_3O_5$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat, neben Diäthylin (R., L.). — Siedep. 290°. Spec. Gew. = 1,00 bei 14°. Löslich in Wasser. Giebt mit PCl_5 eine bei 275—285° siedende Flüssigkeit $C_6H_{10}(C_2H_5)_3O_4.Cl$(?).

Diglycerindiäthylchlorhydrin $C_{10}H_{21}ClO_4 = (C_3H_5)_2(C_2H_5)_2HO_4.Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und Alkohol bei 200° (REBOUL); durch Erhitzen äquivalenter Mengen Epichlorhydrin und Diäthylin auf 200° (L.). — Siedep. 285°. Spec. Gew. = 1,11 bei 17°. Fast unlöslich in Wasser.

Diglycerindichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_3$ (Siedep.: 230—235°) und **Diglycerinmonochlorhydrin** $C_6H_{13}ClO_4$ (Siedep.: 270°) entstehen beim Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Glycerins. Beide geben mit festem Kali auf 100° erwärmt Pyroglycid $C_6H_{12}O_4$ (L.).

Diglycerinacetotrichlorhydrin $C_8H_{13}Cl_3O_3 = C_6H_{10}(C_2H_3O_2)O.Cl_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Triglycerinacetotetrachlorhydrin, aus Epichlorhydrin und Chloracetyl bei 30° (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Siedep.: 190° bei 20 mm.

Hemibromhydrin C_6H_9BrO entsteht, neben einem Körper $C_6H_8Br_2P$ und anderen *Produkten*, bei der Einwirkung von PBr_3 auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 72).

Ersteres ist eine unter 200° siedende Flüssigkeit. — Den Körper $C_6H_9Br_2P$ erhält man aus den bei 240° nicht flüchtigen Antheilen. Er krystallisirt aus Aether in prismatischen Krystallen. Wenig löslich in Aether. Wässriges Kali wirkt darauf bei 100° nicht ein.

Jodhydrin $C_6H_{11}JO_4$. *Bildung.* Mit HJ gesättigtes Glycerin wird 40 Stunden lang auf 100° erhitzt, das Produkt mit Kali behandelt und mit Aether ausgeschüttelt (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 311). — Syrup. Spec. Gew. = 1,783; giebt mit Kali Glycerinäther.

Pyroglycid $C_6H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diglycerinmono- oder -Dichlorhydrin mit festem Kali bei 100° (LOURENÇO). Beim Verseifen von polymerem Glycidacetat (S. 538) mit Aetznatron (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 193). — Siedep.: 245—255°. In allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar.

Monothiopyroglycid $C_6H_{12}O_3S$ entsteht beim Erwärmen von Thioglycerin $C_3H_8O_2S$ auf 125° (CARIUS, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absolutem Alkohol. Diese Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen.

Trithiopyroglycid $C_6H_{12}OS_3$. *Bildung.* Aus Dithioglycerin $C_3H_8OS_2$ bei 130°. — Gleicht dem Monothiopyroglycid.

Triglycerin $C_9H_{20}O_7 = (C_3H_5)_3(OH)_5O_2$. *Bildung.* — s. Diglycerin. — Siedep.: 275—285° bei 10 mm. Sehr zähflüssig.

Triglycerintetraäthylin $C_{17}H_{36}O_7 = C_9H_{16}(C_2H_5)_4O_7$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat (LOURENÇO). — Siedep.: 250—260° bei 10 mm. Spec. Gew. = 1,022 bei 74°. Löslich in Wasser.

Triglycerinacetotetrachlorhydrin $C_{11}H_{18}Cl_4O_4 = C_9H_{15}(C_2H_3O_2)O_2.Cl_4$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Chloracetyl bei 100° (TRUCHOT). — Siedep. 230° bei 20 mm.

Hexaglycerinbromhydrin $C_{18}H_{37}O_7Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3. (BERTHELOT, LUCA). — Schwarz, krystallinisch. Verflüchtigt sich nicht im Vacuum bei 200°. Wenig löslich in siedendem Aether.

4. Butenylglycerin $C_4H_{10}O_3 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des Crotylalkohols mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 832). $C_4H_8Br_2O + 2H_2O = C_4H_{10}O_3 + 2HBr$. — Süss schmeckende, dicke Flüssigkeit. Siedep.: 172—175° bei 27 mm. Liefert mit Jod und Phosphor Crotyljodid C_4H_7J und mit HJ Normalbutyljodid. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht wahrscheinlich Crotylalkohol.

Dibromhydrin $C_4H_8Br_2O$. — s. Crotylalkohol C_4H_8O.

Triacetin $C_{10}H_{16}O_6 = C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Aus Butenylglycerin und Essigsäureanhydrid bei 150° (L., Z.). — Flüssig. Siedep.: 153—155° bei 27 mm; 261,8° (cor.) bei 740,2 mm.

5. Amylglycerin $C_5H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromamylenglykol $C_5H_{11}BrO_2$, in ätherischer Lösung, mit Kalkhydrat auf 100° (BAUER, *J.* 1861, 664). — Dicke Flüssigkeit, in Wasser löslich. Schmeckt süfs und aromatisch.

6. Alkohol $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Methylcrotylcarbinol $CH_3.CH(C_4H_7).OH$. (MARKOWNIKOW, *B.* 13, 1843). — Sehr dickflüssig. Leicht löslich in Wasser.

Triacetat $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$. Flüssig. Siedep.: 192—196 bei (100 mm). Spec. Gew. = 1,087 (bei 0°).

Fette und fette Oele. Die in Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette bestehen fast ganz aus Glycerinestern der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$. Während die Fette des Thierreiches neutrale Ester des Glycerins enthalten, kommen in den Pflanzenfetten, neben den Neutralestern, auch noch freie Fettsäuren vor (KÖNIG, *Fr.* 19, 291). Die Fette sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und leichter als dieses, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroïn). Man bezeichnet die flüssigen Fette als fette Oele, um sie von den für sich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, ätherischen Oelen zu unterscheiden. Die Fette verursachen auf Papier einen dauernden, durchsichtigen Fleck. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist unter Entwickelung von Akroleïn, dem Spaltungsprodukte des Glycerins. Im reinen Zustande sind die Fette farb- und geruchlos. Beim Stehen an der Luft werden Fette leicht ranzig und dann übelriechend. Es beruht diese Erscheinung auf einer partiellen Zersetzung der Fette durch die Feuchtigkeit der Luft, wodurch Zerlegung in Glycerin und freie Fett-

säuren eintritt. Durch überhitzten Wasserdampf geschieht diese Spaltung schneller. Ebenso durch Kochen mit Alkalien (Verseifung) oder mit Bleioxyd. Alkoholisches Ammoniak zerlegt die Fette, bei längerem Stehen in der Kälte, in Glycerin und Säureamide (ROWNEY, *J.* 1855, 531). — Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf Fette und liefert vorzugsweise Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure etc.). — Kleine Mengen salpetriger Säure bewirken das Erstarren von ölsäurehaltigen Fetten, indem das flüssige Oelsäureglycerid in das isomere, feste Elaïdinsäureglycerid übergeht. — Am meisten verbreitet in den Fetten sind: Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure. Je mehr Oelsäure in einem Fette enthalten ist, um so dünnflüssiger ist es; je mehr Stearinsäure darin enthalten ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt des Fettes.

Die trocknenden Oele absorbiren an der Luft Sauerstoff und werden fest (verharzen). Durch Kochen wird die Fähigkeit des Eintrocknens bedeutend beschleunigt (Firnissdarstellung). Die trocknenden Oele halten wasserstoffärmere Säuren (das Leinöl — die Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$) an Glycerin gebunden.

Quantitative Bestimmung der Fette. Die zu untersuchenden Substanzen werden mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug verdunstet. Einen hierzu geeigneten, einfachen Apparat hat TOLLENS (*Fr.* 17, 320; vgl. *Fr.* 14, 82) zusammengestellt. — Apparat von TSCHAPLOWITZ *Fr.* 18, 441. Gehalt verschiedener Samen und Früchte an Oel: CLOËZ, *J.* 1865, 630.

1. **Pflanzenfette** (WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches *p.* 191).

a. **Nicht trocknende Oele.** Zusammensetzung einiger ostindischer Fette OUDEMANS, *J.* 1866, 696.

Bassiafett. Wird aus den Samen mehrerer Bassiaarten in Indien und an der Westküste Afrika's gewonnen und dient als Genussfett. Wird in Europa zur Seifen- und Kerzenfabrikation benutzt. Das Fett aus Bassia latifolia hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (HARDWICK, *J.* 1849, 342; HEINTZ, *J.* 1852, 521).

Die Fettsäuren der Sheabutter (von Bassia Parkii) bestehen aus 29,7% Oelsäure und 70,3% Stearinsäure; Palmitinsäure und andere Säuren fehlen (OUDEMANS, *J.* 1863, 333). (Wegen des Reichthums an Stearinsäure ein vorzügliches Material zur Kerzenfabrikation.)

Das Illipeöl (Indien) stammt wahrscheinlich von Bassia latifolia. — Aufserdem werden aus B. butyracea und B. longifolia Fette gewonnen.

Das Oel der **Baumwollensamen** enthält überwiegend Oelsäure und daneben Palmitinsäure (SLESSOR, *J.* 1859, 366).

Das Oel der **Para-Nüsse** (Bertholletia excelsior) besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (CALDWELL, *A.* 98, 120).

Das Oel von **Brindonia indica** hält Stearinsäure und Oelsäure(?) (BOUIS, d'OLIVEIRA, *J.* 1857, 356).

Die **Cacaobutter** besteht vorwiegend aus Stearinsäureglycerid und hält daneben Palmitin- und Oelsäureglycerid (GÖSSMANN, SPECHT, *A.* 90, 126). Die Cacaobohnen (Samen von Theobroma Cacao — Centralamerika) haben 34—56% Fett, das schwer ranzig wird.

Das **Cocosnussfett** wird durch Pressen der Fruchtkerne der Cocospalme (Cocos nucifera — Indien) gewonnen. Es hält an flüchtigen Säuren: Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ (FEHLING, *A.* 53, 390), Caprinsäure (GOERGEY, *A.* 66, 290) und zwar $^1/_6$% von der ersteren Säure, $^2/_5$% von der zweiten und $3^1/_3$% von der letzteren (OUDEMANS, *J.* 1863, 311); — an nicht flüchtigen Säuren: wesentlich Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1860, 322), neben wenig Myristin- und Palmitinsäure (GOERGEY; BIZIO, *J.* 1864, 340). — Die Cocosnüsse halten 67,9% Fett (NALLINO, *B.* 5, 731).

Das Fett der Früchte von **Cylicodaphne sebifera** (Java) hält 14% Elaïn und 85,2% Laurostearin.

Das **Craböl** aus den Samen von Hylocarpus carapa gewonnen, hält Palmitinsäureglycerid (WONFOR, *J.* 1870, 862).

Das **Crotonöl,** aus den Samen von Croton Tiglium gewonnen, hält die Glyceride der flüchtigen Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Tiglinsäure und einer Säure $C_7H_{12}O_2$ (?) (GEUTHER, FRÖHLICH, *Z.* 1870, 26 und 549; SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 94), — und der nichtflüchtigen Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Oelsäure (SCHLIPPE, *A.* 105, 9). — Das Crotonöl, innerlich eingenommen, wirkt heftig purgirend.

Das Fett des **Dikabrotes** (Früchte von Mangifera Gabonensis Aubry — Gabon) besteht zur Hälfte aus Myristinglycerid und hält daneben Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1860, 322). — Gewöhnlich wird als Dikafett das Fett der Samen von Irwingia Barteri Hook (Gabon) bezeichnet. Die Samen selbst dienen, wie Cacaobohnen, zur Darstellung einer chokoladenartigen Masse.

Erdnussöl aus den Samen von Arachis Hypogaea (in den Tropenländern). Die Samen enthalten 43—50% eines Oeles, das aus den Glycerinverbindungen der Arachinsäure (GOESSMANN, *A.* 89, 1) und Hypogäsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 230) besteht. Anwendung als Speiseöl, Brennöl, zur Seifenfabrikation.

Kartoffelfett. Weiſse Kartoffeln haben 0,065—0,082% Fett (EICHHORN, *J.* 1852, 521), Palmitinsäure und Myristinsäure enthaltend.

Kokkelskörnerfett (aus dem Samen von Menispermum Cocculus) hält Oelsäure und Stearinsäure, auch Palmitinsäure (?) (FRANCIS, *A.* 42, 254; CROWDER, *J.* 1852, 520).

Lorbeerfett wird durch Auspressen und Auskochen der Früchte von Laurus nobilis gewonnen. Hält Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (MARSSON, A. 41, 329; GROSOURDI, *J.* 1851, 562).

Mafurratalg, von einer in Mozambique wachsenden Pflanze, hält Oleïn und Palmitin. (PIMENTEL, BOUIS, *J.* 1855, 520).

Das Oel der **Maïssamen** löst sich vollkommen in Alkalicarbonaten, dabei eine Seife bildend. Zusammensetzung: C=79,72; H=11,5% (FRESENIUS, *A.* 45, 127).

Mandelöl wird durch Pressen von süſsen oder bittern Mandeln gewonnen. Erstere geben eine grössere Ausbeute an Oel (über 50%), welches fast nur aus Trioleïn besteht.

Moringaöle. Die Samen von M. oleïfera Sam. sind sehr ölreich. Das Oel — Behenöl — wird auf Martinique und Guadeloupe gewonnen. Es enthält Glyceride der Behensäure, Oelsäure und Palmitinsäure (?) (VÖLCKER, *A.* 64, 342). — Im Oele von Moringa aptera fand WALTER, (*A.* 60, 271) Behensäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

Fette von **Myristica**-Arten. Muskatbutter wird durch Pressen der Muskatnüsse (Samen von M. moschata) gewonnen (Banda-Inseln). Sie enthält flüchtige Bestandtheile und nicht flüchtige Fette, die nur zum Theil verseifbar sind. Das verseifbare Fett besteht wesentlich aus Myristin (PLAYFAIR, *A.* 37, 152).

Otobafett von M. Otoba (Neu-Granada) hält Myristin, Oleïn und indifferentes Otobit (URICOCHEA, *A.* 91, 369).

Bicuhibafett von M. officinalis (Brasilien) wird, wie Muskatbutter, in der Medicin und Parfümerie verwendet. Die Zusammensetzung dürfte eine ähnliche sein. PECKOLT (*J.* 1861, 767) will aus Bicuhiba-Fett eine besondere Bicuhibinsäure isolirt haben.

Olivenöl (Baumöl) wird aus den Früchten von Olea europaea gewonnen. Das durch kalte Pressung zuerst erhaltene, reinere Produkt heiſst Provencer-Oel (Jungfernöl); das zweite Produkt, durch heiſse Pressung und durch Auskochen der Oliven bereitet, heiſst Baumöl; es ist chlorophyllhaltig und daher grün gefärbt. Olivenöl besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und vielleicht Arachinsäure (HEINTZ *J.* 1857, 353).

Palmöl wird aus den Früchten von Elaeis guineensis (Westküste von Afrika) bereitet. Es enthält Oelsäure, Palmitinsäure, theils frei, theils an Glycerin gebunden (PELOUZE, BOUDET, *A.* 29, 42). — Aus den Samen der Früchte von Elaeis guineensis wird das **Palmkernöl** bereitet. Dasselbe enthält 26,6% Trioleïn, — 33% Tristearin, Tripalmitin, Trimyristin, — 40,4% Trilaurin, Tricaprin, Tricaprylin, Tricaproïn, (OUDEMANS, *J.* 1870, 862).

Pichurimtalg aus den Fabae pichurim majores (Samen von Nectandra Puchury major NEES — Brasilien) hält Laurinsäureglycerid (STHAMER, *A.* 53, 390). Die Samen dienen zur Parfümerie und wurden früher in der Medicin, als Surrogat der Muskatnüsse, benutzt.

Pineytalg, aus den Samen des ostindischen Copalbaumes (Vateria indica) bereitet, hält freie Fettsäuren: 75% Palmitinsäure und 25% Oelsäure (DAL SIE, *J.* 1877, 954).

Rapsöl (Raps, Winterraps) wird aus den Samen von Brassica Napus bereitet; — Br. campestris D.C. liefert den Sommerraps und daraus das Colzaöl; — Br. Rapa L. liefert das Rübsenöl. Br. campestris ist am ölreichsten (die Samen liefern bis zu 40% Oel). — Die Zusammensetzung der Oele aus Brassica-Arten stimmt überein mit dem fetten Oele der Senfsamen.

Ricinusöl (Castoröl). Die Samen von Ricinus communis halten 40—45% Oel, das aus den Glyceriden der Stearinsäure und Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$ besteht (SAALMÜLLER, *A.* 64, 108; SVANBERG, KOLMODIN, *J.* $18^{47}/_{48}$, 564). Bei der trocknen Destillation von Ricinusöl entweicht Akroleïn, es destillirt Oenanthol über, und im Rückstande bleibt Pyroricinsäureallylester $C_3H_5.C_{18}H_{29}O_2$ (?) (STANĚK, *J.* 1854, 464). Bei der Destillation unter schwachem Druck erhält man Oenanthol $C_7H_{14}O$ und eine Säure $C_{11}H_{20}O_2.C_{18}H_{34}O_3 = C_7H_{14}O + C_{11}H_{20}O_2$ (KRAFFT, *B.* 10, 2035). — Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Ricinusöl zu Oenanthsäure, mit conc. Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Azelainsäure und Korksäure (ARPPE, *A.* 120, 288). — Bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetznatron werden Methylcaprinyl $CH_3.CO.C_6H_{13}$, sekundärer Oktylalkohol $C_8H_{18}O$ und Sebacinsäure erhalten. — Das Ricinusöl findet nicht nur in der Medicin, sondern auch in der Technik Verwendung. Dem Ricinusöle nahe verwandt ist das Oel aus den Samen von **Curcas purgans** (Cap Verdische Inseln). Es wirkt heftig purgirend und liefert bei der

Destillation mit Aetznatron ebenfalls sekundären Oktylalkohol (SILVA, *Z.* 1869, 185). — Das Oel der Samen von **Jatropha Curcas** besteht aus den Glyceriden der Isocetinsäure $C_{15}H_{30}O_2$ und einer Säure $C_{15}H_{24}O_3$ (BOUIS, *J.* 1854, 462), offenbar Ricinolsäure, insofern das Oel bei der Destillation mit Kali sekundären Oktylalkohol liefert (UBALDINI, ARNAUDON, *J.* 1858, 536).

Fett der schwarzen **Senfsamen** (Sinapis nigra L. = Brassica nigra KOCH). Es enthält die Glyceride von Erucasäure, Behensäure und einer flüssigen Säure, aber keine Stearinsäure (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1874, 920; vrgl. DARBY, *J.* 1849, 348). In dem fetten Oele aus weissem Senfsamen (Sinapis alba) fand DARBY Erucasäure und Oelsäure (?).

Sesamöl wird aus den Samen von Sesamum orientale L. gewonnen. Es findet eine ähnliche Verwendung wie Olivenöl, zu dessen Verfälschung es vielfach benutzt wird. Reaktionen des Sesamöles: POHL, *J. pr.* 63, 400.

Das als Speiseöl vielfach benutzte Oel der **Sonnenblumensamen** (Helianthus annuus L.) scheint Oelsäureglycerid zu enthalten.

Im Oele der Samen des **Spindelbaumes** (Evonymus europaeus) hat SCHWEIZER die Glyceride von Oelsäure, Palmitinsäure und daneben von Essigsäure und Benzoësäure nachgewiesen (*J.* 1851, 444).

Der **chinesische Pflanzentalg,** aus den Früchten von Stillingia sebifera gewonnen, hält nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid (MASKELYNE, *J.* 1855, 519). — Anwendung zur Kerzen- und Seifenfabrikation.

Die **Traubenkerne** enthalten 15—18 % fettes Oel, das aus den Glyceriden der Erucasäure (bildet etwa die Hälfte des Säuregemenges), Palmitinsäure, Stearinsäure (beide in sehr geringer Menge) und einer Säure besteht, deren Blei- und Baryumsalz schmierige Massen sind (FITZ, *B.* 4, 910).

b. **Trocknende Oele.** Die trocknenden Oele enthalten keine Oelsäure; sie erhärten daher nicht beim Behandeln mit salpetriger Säure. — Beim Eintrocknen an der Luft absorbiren sie Sauerstoff und geben dabei einen Theil des Kohlenstoffes als CO_2 und einen Theil des Wasserstoffes als H_2O ab. Nach 18 Monaten wogen z. B. 10 g Leinöl 10,703 g und zeigten folgende Zusammensetzung (CLOËZ, *Bl.* 3, 41),

	Leinöl		Mohnöl	
	Frisch	nach 10 Monaten	Frisch	nach 10 Monaten
C	77,57	67,55	77,50	66,68
H	11,33	9,88	11,40	9,94
O	11,10	22,57	11,10	23,38
	100,00	100,00	100,00	100,00

Leinöl wird durch Pressen der Leinsamen (von Linum usitatissimum) bereitet. Die Leinsaat hält etwa 33 % Oel, von welchem durch kaltes Pressen 21—22 %, durch heißes Pressen bis zu 28 % gewonnen werden. Der Rückstand bildet die als Viehfutter geschätzten Oelkuchen. Das durch kaltes Pressen erhaltene Oel ist gelb, das durch heißes Pressen erhaltene dunkelgelb. Spec. Gew. = 0,93515 bei 15° (CLOËZ). — Besteht zu etwa 80 % aus dem Glyceride der Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$ (SCHÜLER, *A.* 101, 252) und den Glyceriden der Palmitinsäure, Myristinsäure und Oelsäure (?) (MULDER, *J.* 1865, 323). — Bei der trocknen Destillation des Leinöls bilden sich Akroleïn, Palmitin-, Myristin-, Sebacinsäure und ein kautschukartiger Rückstand $C_{32}H_{54}O_3$ (?) (MULDER). — Die ausgedehnteste Verwendung findet das Leinöl in der Malerei und zur Darstellung von Firnissen. Durch Erhitzen mit Bleiglätte oder Braunstein gewinnt das Leinöl die Eigenschaft, viel rascher an der Luft einzutrocknen, als im ungekochten Zustande. Das gekochte Leinöl führt den Namen Leinölfirniss. Es wird für sich angewendet und bildet den Hauptbestandtheil der fetten Firnisse, welche durch Auflösen von Copal, Bernstein u. s. w. in Leinölfirniss dargestellt werden. Ein Zusatz von wenig borsaurem Mangan soll das Verharzen des Leinöls sehr beschleunigen.

Der mit Kienruss und etwas Seife versetzte Leinölfirniss bildet die Druckerschwärze. Die Seife erleichtert das Loslösen der Schwärze von den Lettern. — Der Glaserkitt besteht aus gekochtem Leinöl und Kreide.

Das Oel des **chinesischen Oelbaumes** (aus den Samen von Elaeococcus vernicia) ist das am schnellsten trocknende Oel. Die Samen halten 41 % Oel vom spec. Gew. = 0,9362 (CLOËZ, *Bl.* 26, 286). 72 % des Oeles bestehen aus dem Glycerid der Elaeomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$; der Rest besteht aus dem Glycerid der Oelsäure. Wird das Oel dem Lichte ausgesetzt, so wird es fest, weil es, ohne Gewichtsänderung, in das Glycerid der isomeren Elaeostearinsäure übergeht. Erhitzt man das Oel längere Zeit bei Luftabschluss auf 180°, so verliert es die Fähigkeit, am Lichte fest zu werden. Es ist dann in das isomere Elaeolinsäureglycerid umgewandelt (CLOËZ, *J.* 1876, 905).

Hanföl, aus den Samen von Cannabis sativa bereitet, trocknet schnell.

Das **Mohnöl** wird aus den Mohnsamen (Papaver somniferum) dargestellt. Gewöhnlich verwendet man die Samen von P. nigrum D. C., doch giebt P. album D. C. ein feineres Oel. Oelgehalt etwa 50%. Spec. Gew. = 0,9270 bei 15° (Cloëz). Hält Leinölsäure (Oudemans, *J.* 1858, 304), Palmitinsäure und Stearinsäure, aber weder Myristin-, noch Laurinsäure. (Oudemans, *J.* 1863, 333; vergl. dagegen Mulder, *J.* 1865, 323).

Wallnussöl wird durch Pressen der von ihrer äufseren Schale befreiten Nüsse (Juglans regia) bereitet. Das kalt gepresste Oel ist kaum gefärbt und wohlschmeckend. Es dient als Speiseöl und in der Malerei. Es enthält Leinölsäure, Myristin- und Laurinsäure (Mulder, *J.* 1865, 323).

Folgende Oele trocknen ebenfalls ziemlich rasch ein: Sesamöl, Oel aus den Samen von Hesperis matronalis, Sonnenblumenöl, Oel aus Pinus sylvestris, vrgl. Cloëz, Bl. 3, 46.

2. **Thierische Fette.** Bestandtheile: Heintz, *J. pr.* 66, 17. Elementarzusammensetzung der Fette: Schulze, Reinecke, *A.* 142, 191.

	Hammel	Ochse	Schwein	Hund	Katze	Pferd	Mensch	Butter
C	76,6	76,5	76,5	76,6	76,6	77,1	76,6	75,6
H	12,0	11,9	11,9	12,0	11,9	11,7	11,9	11,9

Age, Axin ist das Fett einer mexikanischen Coccus-Art (Coccus axin) und besteht aus den Glyceriden der Laurinsäure und Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ (Hoppe, *J.* 1860, 324).

Butter besteht aus den Glyceriden der nicht flüchtigen Säuren: Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und wenig Arachinsäure (Heintz) und der flüchtigen Säuren: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure (Lerch, *A.* 49, 212). Butter enthält etwa 88% in Wasser unlösliche Fettsäuren (Hehner, *Fr.* 16, 145; Fleischmann, Vieth, *Fr.* 17, 287) und 14% mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren (Reichert, *Fr.* 18, 70). (Nachweis fremder Fette in der Butter).

Cantharidenfett. *Darstellung.* Durch Ausziehen der Canthariden mit Aether. — Hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden (Gössmann, *A.* 86, 317; 89, 123).

Eieröl hält Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid und etwas Cholesterin (Gobley, *A.* 60, 277). Der Farbstoff scheint mit dem Farbstoff des Blutes verwandt zu sein.

Elephantenfett besteht aus 21% Palmitin und 79% Oleïn (Filhol, Joly, *J.* 1852, 519).

Gänsefett hält Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und derselben flüchtigen Säuren wie in der Kuhbutter (Gottlieb, *A.* 57, 34).

Hammelfett besteht wesentlich aus Stearin und, zum kleinern Theile, aus Palmitin und Oleïn (Heintz).

Leichenwachs (Adipocire). Bildet sich beim Verwesen von Thierkörpern in feuchtem Boden. Besteht aus freien Fettsäuren: Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (Gregory, *A.* 61, 361; Wetherill, *J.* 1855, 517). — Nach Ebert (*B.* 8, 775) besteht Leichenwachs wesentlich aus Palmitinsäure und hält daneben Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Oxymargarinsäure $C_{17}H_{34}O_3$.

Menschenfett hält vorwiegend Palmitin, daneben Stearin und Oleïn (weniger als im Hammelfett) (Heintz).

Rindstalg hält ebenso viel Oleïn wie Hammelfett. Der Gehalt an Palmitin und Stearin steht in der Mitte zwischen jenem im Menschen- und Hammelfett (Heintz).

Schweineschmalz hält Palmitin, Stearin und Oleïn.

Das Fett der **Seeschildkröte** hält Palmitin und Oleïn, aber kein Stearin (Linck, *J.* 1850, 403).

Thran. **Leberthran.** Wird aus den Lebern von Gadusarten (Dorsch = G. Cellarius, Kabeljau = G. Morrhua u. a.) durch Ausschmelzen mit Dampf bereitet, am meisten in Bergen (Norwegen), ferner in New-Foundland (Nordamerika) und auch in Newhaven (Schottland). Der aus frischen Lebern und in niederer Hitze gewonnene Thran ist wenig gefärbt und am reinsten. Durch stärkeres Erwärmen und Pressen gewinnt man die 2. Sorte (braungelber) Thran und durch Auskochen der Rückstände mit Wasser die 3. Sorte, den braunen Thran.

Der Leberthran besteht zum gröfsten Theil aus Oelsäureglycerid und daneben aus Palmitinsäureglycerid. Er enthält aufserdem kleine Mengen von Essigsäure, Buttersäure, Gallenbestandtheile und Spuren von Jod und meist auch von Brom (Jongh, *A.* 48, 362). Das Jod kann dem Leberthran weder durch Wasser, noch durch Alkohol oder Aether entzogen werden. Erst nach dem Verseifen kann das Jod in gewöhnlicher Weise nachgewiesen werden. — Der Leberthran trocknet an der Luft leicht ein.

Wallfischthran durch Auslassen des Wallfischspecks (von Balaena misticetus) bereitet, hält die Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure.

Der Robbenthran, durch Auslassen des Specks der Robben bereitet (New-Foundland), dient meist als Brennöl.

Delphinthran von Delphinus globiceps, hält Wallrathfett und die Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). — Der Thran von Delphinus phocaena (Meerschwein) hält ebenfalls Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). Der Thran aus der Leber des Haifisches (Squalus maximus) scheint keine Oelsäure zu enthalten, wohl aber ziemlich viel Jod (RONALDS, *J.* 1852, 520).

Wallrathöl findet sich, mit dem Wallrath, in einer Höhlung des Kopfes vom Potfisch (Physeter macrocephalus). Das direkt ausgelassene Oel scheidet an der Luft den gelösten Wallrath ab. Wallrathöl liefert beim Verseifen nur sehr wenig Glycerin. Es enthält wesentlich Physetölsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Valeriansäure und eine kleine Menge einer festen, fetten Säure (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 185).

Industrie der Fette.

Gewinnung der Oele. Die Samenöle werden vermittelst hydraulischer Pressen aus den zerquetschten oder gepulverten Samen dargestellt. Sehr schleimreiche Samen geben das Oel nur langsam ab und müssen deshalb vorgewärmt werden. Das „kalt geschlagene" Oel („Jungfernöl") ist das erste und reinste Produkt. Die Presskuchen pflegt man, unter Zusatz von etwas Wasser, zu zermahlen und nach einer Vorwärmung abermals zu pressen. Auf diese Weise wird das zweite, weniger reine, Produkt erhalten.

Durch die besten Pressen lässt sich nie alles Oel aus den Samen gewinnen. Meist bleiben 6%, oft auch 10—15%, Oel in den Pressrückständen zurück. Es erscheint daher rationeller die Oele auf chemischem Wege, durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff (oder auch Petroleumäther), zu gewinnen. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abdestillirt und liefert unmittelbar ein viel reineres Oel, da der Schwefelkohlenstoff harzige und schleimige Substanzen nicht aufnimmt. Die extrahirten Rückstände werden durch Erwärmen vom Schwefelkohlenstoff befreit und dienen zur Viehfütterung. Natürlich müssen die Samen vorher gehörig zerkleinert werden. Je trockner dieselben sind, um so leichter erfolgt die Extraction. Die Ausbeute an Oel ist die theoretische.

Raffiniren der Oele. Die (namentlich durch Pressen bereiteten) Oele enthalten stets Farbstoffe, schleimige Substanzen und Albuminate, beigemengt, deren Gegenwart sehr störend ist, wenn die Oele zum Brennen dienen sollen. Für gewöhnlich genügt es die Oele mit einer kleinen Menge Vitriolöl (etwa 1%) zu schütteln, um die Unreinigkeiten niederzuschlagen. Das Oel wird dann gewaschen (unter Zusatz von Kalk oder Soda) und nöthigenfalls filtrirt.

Beim Raffiniren mit Vitriolöl kann es geschehen, dass die Schwefelsäure sich mit dem Oele verbindet und dann im gewaschenen Oele zurückbleibt. Ein solches Oel reagirt neutral, aber durch Wärme und Feuchtigkeit tritt eine Zerlegung ein: die Schwefelsäure wird frei und greift dann Metalle an. Besonders in Schmierölen ist die Gegenwart von gebundener Schwefelsäure sehr gefährlich. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, statt der freien Schwefelsäure, ein Gemenge von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder Chlorzinklösung anzuwenden. Auch durch partielle Verseifung mit Alkalien sollen sich die Unreinigkeiten aus rohem Oele leicht entfernen lassen.

Bleichen der Oele. Die meisten Oele bleichen beim Stehen am Lichte und an der Luft. Da eine solche Bleichung nur langsam verläuft, so zieht man es vor, die Oele (z. B. Palmöl) kurze Zeit auf 240° zu erhitzen, oder man behandelt sie mit chemischen Mitteln (Braunstein und Salzsäure, $K_2Cr_2O_7$ und HCl u. s. w.).

Talg wird durch einfaches Ausschmelzen gewonnen. Da sich hierbei stets ein unerträglicher Geruch verbreitet, so nimmt man das Ausschmelzen in geschlossenen Kesseln vor und leitet die entweichenden Gase in eine Feuerung. Man operirt über freiem Feuer oder wendet gespannten Dampf an. Das Reinigen des Talges — die Läuterung — erfolgt durch Umschmelzen in Wasser. Wäscht man Talg mit heißer Sodalösung, so wird ihm fast aller Geruch benommen (weil die freien Fettsäuren dadurch entfernt werden). Derselbe kann dann als Speisefett (Kunstbutter) benutzt werden.

Stearinfabrikation. Zur Darstellung von Kerzen sind nur Substanzen mit genügend hohem Schmelzpunkt geeignet. Aus leicht schmelzbaren Fetten werden daher durch Verseifung feste Fettsäuren (besonders Stearinsäuren und auch Palmitinsäure) bereitet. Je stearinreicher ein Fett ist (z. B. Hammeltag) oder je weniger es Oelsäure enthält, um so brauchbarer ist es für die Darstellung von Stearinsäure. Die am allgemeinsten angewandten Materialien sind Talg und Palmöl. Auch die Sheabutter ist ein sehr empfehlenswerther Rohstoff.

Die Zerlegung der Fette geschieht meist nach 2 Methoden: 1) durch Verseifen mit Kalk unter Hochdruck und 2) durch Verseifen mit Schwefelsäure. Das erste Verfahren

liefert eine schönere Waare, verlangt aber einen reineren Rohstoff. Zur Verseifung mit Schwefelsäure können auch unreine Fette verwendet werden.

1) Verseifen mit Kalk. Das Fett wird mit 2—4% Kalk (als Kalkmilch) in geschlossenen Cylindern durch eingeleiteten Dampf auf etwa 172° erhitzt. Dadurch erfolgt die Verseifung des Fettes wesentlich durch Wasser: es werden freie Fettsäuren und nur wenig fettsaurer Kalk gebildet, den man durch Schwefelsäure zerlegt.

Die freien Fettsäuren werden zunächst einer Waschung mit warmer verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser unterworfen. Hierauf bringt man sie in flachen Schalen zum Erstarren und presst sie in vertikalen, hydraulischen Pressen, bei gewöhnlicher Temperatur. Darauf folgt das Pressen in horizontalen, erwärmten Pressen. Die Presskuchen werden durch Abschaben gereinigt, in säurehaltigem Wasser und dann in reinem Wasser umgeschmolzen.

2) Verseifen mit Schwefelsäure. Das Fett wird mit 6—10% Schwefelsäure auf 110—115° erhitzt und dann mit Wasser gekocht, um die gebildeten Sulfonsäuren zu zerstören. Die abgeschiedenen Fettsäuren entwässert man und destillirt sie mit überhitztem Wasserdampf. Anfangs gehen feste Säuren über, welche direkt zum Kerzengiefsen tauglich sind, später folgen breiige Gemenge, die man durch Pressen trennt.

Die Stearinsäure erstarrt nach dem Schmelzen grofsblättrig. Um diesen Missstand beim Giefsen der Kerzen zu vermeiden, mischt man dem Stearin meist Paraffin bei. Das Giefsen selbst erfolgt in continuirlich wirkenden Maschinen. Auch das gleichmäfsige Abschneiden und Bürsten der Kerzen wird durch Maschinen besorgt. Ein kurzes Aussetzen der Kerzen an Licht und Luft genügt, um sie vollends zu bleichen. — Die Dochte werden vorher mit Phosphorsalz ($Na.NH_4.HPO_4$) getränkt. Dadurch schmilzt die Dochtasche leichter zusammen und fällt dann beim Abbrennen des zur Seite gebogenen Dochtes leicht ab. Die Darstellung der Talgkerzen im Grofsen geschieht wie bei den Stearinkerzen. Im Kleinbetriebe wird aber noch vielfach das „Ziehen" angewendet, d. h. der Docht wird wiederholt in geschmolzenen Talg getaucht. — Die bei der Stearinfabrikation als Nebenprodukt erhaltene Oelsäure wird zum gröfsten Theile auf Seife verarbeitet.

Das Wachs eignet sich, seiner Klebrigkeit wegen, nicht zum Giefsen. Man pflegt deshalb Wachskerzen durch „Angiefsen" herzustellen, d. h. die Dochte werden mit Wachs getränkt und dann abwechselnd von oben und unten mit Wachs übergossen. Schliefslich werden sie mittelst eines Rollbrettes glatt gerollt. — Die dicken Altarkerzen werden ebenfalls mit dem Rollbrett hergestellt. — Die dünnen Wachsstöcke erzeugt man durch Hindurchziehen des Dochtes durch geschmolzenes Wachs und dann durch ein Zieheisen. Dieses Hindurchziehen wird mehrere Male wiederholt.

Glycerin. Bei der Verseifung der Fette durch Schwefelsäure wird ein Theil des Glycerins zersetzt, während der Rest in stark gefärbtem, schwer zu reinigendem, Zustande erhalten wird. Für die Darstellung von Glycerin ist es daher vortheilhafter, die Fette durch überhitzten Wasserdampf, unter Zusatz von Kalk, zu zerlegen. Der gelöste Kalk wird durch CO_2 gefällt und die Lösung durch Thierkohle entfärbt. Das Eindampfen des wässrigen Glycerins geschieht erst in offenen Gefäfsen, dann aber im Vacuumapparat, um Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden. Eine völlige Reinigung des Glycerins gelingt nur durch eine Destillation, welche durch überhitzten Wasserdampf ausgeführt wird.

Seife. Die Alkalisalze der Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt (Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure) werden als „Seifen" bezeichnet. Sie haben die Eigenschaft, durch viel Wasser eine theilweise Zersetzung in freies Alkali und ein saures Salz zu erleiden. Das freie Alkali wirkt lösend auf fettartige Körper und entfernt dadurch anhaftende Unreinigkeiten, welche dann durch das saure Alkalisalz (den Schaum) eingehüllt werden. Hieraus erklärt sich die Wirkung der Seife beim Waschen. Es ist klar, dass jedes Alkalisalz, welches in ähnlicher Weise durch Wasser zerlegt wird, bis zu einem gewissen Grade, die Seife ersetzen kann (z. B. Wasserglas). Hierher gehört auch die Wirkung der alkalisch reagirenden Soda oder der Potasche beim Waschen. — Die kein freies Alkali enthaltende Seife zieht keine Kohlensäure aus der Luft an; infolge ihres Verhaltens zu Wasser ist die Seife eine fortwährende Quelle von freiem Alkali. — Nach Fricke (*J.* 1873, 1060) zieht kaltes Wasser aus Talgkernseife zunächst die Salze der flüssigen Fettsäuren und dann jene der festen Fettsäuren aus. Die fettsauren Erden sind in Wasser unlöslich. Deshalb kann zum Waschen kein hartes Wasser benutzt werden, weil die Kalk- und Magnesiasalze des Wassers mit der Seife sofort fettsaures Calcium oder Magnesium unlöslich niederschlagen.

Die Seifen werden vorzugsweise mit Natron bereitet; die Kaliseifen sind weich und in Wasser leichter löslich als die Natronseifen. Versetzt man die Lösung einer Kaliseife mit Kochsalz, so tritt sofort Umsetzung in Natronseife und Chlorkalium ein. In Alkohol lösen sich die Seifen unzersetzt.

Das Rohmaterial für die Seifenfabrikation bilden Talg, Palmöl, Cocosöl, Baumöl und die in grofser Menge als Nebenprodukt gewonnene Oelsäure der Stearinfabriken. Natronseife mit 20—25% Wasser heifst Kernseife. Seifen mit gröfserem Wassergehalt (bis zu 60 und 70%) nennt man gefüllte Seifen.

Die Talgkernseife ist als die beste Seife zu bezeichnen, weil sie sich leicht von constanter Zusammensetzung und rein erhalten lässt. Man stellt sie dar durch Kochen von Talg mit Natronlauge. Nach erfolgter Zerlegung des Fettes giebt man Kochsalz hinzu und bewirkt dadurch das „Aussalzen" der Seife, d. h. die Trennung der Seife von der Lauge (Unterlauge). Die glycerinhaltige Unterlauge wird abgelassen und die Seife nach dem Zusatz von frischer Lauge eingedampft d. h. „auf den Kern gesotten". Die heifse Seifenmasse kommt dann in viereckige, zerlegbare Holzkästen, in welchen sie langsam erstarrt. Vorher ist der Seife Eisenoxyd oder Braunstein zugesetzt worden, um die Seife zu marmoriren. Der Zweck des Marmorirens war, dem Käufer eine Garantie für die Zusammensetzung der Seife zu liefern, insofern bei grofsem Wassergehalt der Seife das Marmoriren nicht gelingt. Durch Zusatz von Cocosöl und auch von Palmöl zum Talg gelingt es aber doch eine grofse Menge Wasser in die Seife einzuführen. Die erstarrten Seifenblöcke werden durch starken Messingdraht in Stücke (Riegel) zerschnitten.

In Marseille stellt man Natronseife durch Kochen von geringen Sorten Baumöl, dem etwas Mohnöl u. s. w. zugesetzt wird, dar. Die freie Oelsäure der Stearinfabriken kann schon durch Soda in Seife übergeführt werden. Zur Darstellung von medicinischer Seife (Sapo medicatus) werden 1000 Thle. Provenceröl mit 600 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,333) und 300 Thln. destillirtem Wasser so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein homogener, durchsichtiger Seifenleim entsteht. Dann verdünnt man mit 2500 Thln. heifsem, destillirtem Wasser, versetzt mit einer filtrirten Lösung von 300 Thln. NaCl in 900 Thln. Wasser und kocht unter Umrühren über freiem Feuer, bis eine Abscheidung der Säure erfolgt. Nach dem Erkalten hebt man die Seife ab, spült sie mit Wasser ab, presst sie und trocknet bei gelinder Wärme.

Harzseife. Colophonium und Fichtenharz verbinden sich leicht mit Alkalien und zerlegen sogar die Alkalicarbonate. Die erhaltenen Seifen sind aber weich. Man stellt deshalb nicht reine Harzseifen dar, sondern versetzt Talg- oder Palmölseife mit Harzseife.

Die Schmierseife ist eine sehr unreine Seife, gebildet durch Kochen von (meist trocknenden) Oelen (Hanf-, Rüb-, Leinöl ...) mit Kalilauge. Ein Aussalzen kann nicht angewendet werden, und es bleibt daher in der durch Kochen eingedickten Seife das Glycerin sowie das überschüssige Kali zurück.

Transparente Seifen werden durch Auflösen trockner Talgseife in Alkohol bereitet. Die nöthigenfalls durch Abdestilliren concentrirte Lösung lässt man gut absitzen und bringt sie in Formen zum Erstarren, nachdem man vorher die erforderlichen Riechstoffe, in Alkohol gelöst, zugesetzt hat. Die frisch bereitete Transparentseife ist undurchsichtig; erst wenn nach einiger Zeit aller Alkohol verflüchtigt ist, wird die Seife durchsichtig.

Die Toilettenseifen werden aus fertiger, guter Natronseife bereitet, oder man stellt sie auf kaltem Wege dar. Im ersteren Falle wird die Seife mit wenig (parfümirtem) Wasser geschmolzen, dann die Farbe und zuletzt der Riechstoff zugesetzt. Die erkaltete Seife wird zerschnitten und in Formen gepresst. Um nicht an Riechstoffen zu verlieren, pflegt man auch die Seife zu zerkleinern (hobeln) und kalt mit den Riechstoffen zu vermengen. Die parfümirte Seife wird geformt und gepresst. Bei der Verseifung auf „kaltem Wege" mischt man geschmolzenen Talg mit Natronlauge, lässt das Gemenge einige Zeit in der Wärme aufeinander einwirken und mischt dann Farb- und Riechstoffe hinzu. Die Seife kommt hierauf in die Kühlformen. Sie enthält leicht freies Alkali, sowie unverseiftes Fett.

Aufser den fettsauren Alkalien finden auch andere fettsaure Salze eine ausgedehnte Anwendung in der Technik: die fettsaure Thonerde zum Wasserdichtmachen von Geweben, — das fettsaure (ölsaure) Blei als Pflaster in der Medicin.

Analyse der Seifen: Bestimmung des Wassers, des fettsauren Alkalis, des freien Alkalis, des unverseiften Fettes, des Glycerins. Löwe, *Fr.* 19, 112.

Kunstbutter. Talg wird, unter Zusatz von Wasser und etwas Potasche, geschmolzen und das colirte Fett gepresst. Das abgepresste, leicht schmelzbare (bei 20—22°) Produkt heifst Oleomargarin. Man mengt es mit Wasser, Milch und Kuheutern und schüttelt es in Butterfässern. Die erhaltene Butter wird gefärbt und nöthigenfalls parfümirt. Der Pressrückstand wird als Stearin an Stearinfabriken verkauft.

Wachsarten.

Bienenwachs. Besteht aus wechselnden Mengen von Cerotinsäure (in Alkohol *löslich) und* palmitinsaurem Myricyl (in Alkohol unlöslich). Zum Brennen eignet *sich nur ein* wenig gefärbtes Wachs. Das rohe Wachs wird deshalb gebleicht, indem

man es zunächst durch Umschmelzen in Wasser reinigt und dann zu dünnen Blättern ausgießt. Diese werden, mit Wasser übergossen, der Sonne ausgesetzt. Dadurch entfärben sich nur die äußeren Schichten des Wachses. Man muss deshalb die Masse umschmelzen, wieder bändern und auf's neue dem Lichte aussetzen. Eine solche Naturbleiche geht nur langsam vorwärts; sie soll bedeutend beschleunigt werden, wenn das Wachs vorher mit Terpentinöl zusammengeschmolzen wird. Eine Bleichung durch Chlor ist nicht ausführbar, weil Chlor auf das Wachs zersetzend (substituirend) einwirkt. Sie gelingt aber durch Thierkohle. — Spec. Gew. des Wachses = 0,965—0,969. Schmelzp.: 63—64°. Eine gewöhnliche Verfälschung des Bienenwachses ist mit Paraffin oder Ceresin (gebleichter Ozokerit). Die Gegenwart von Paraffin kann leicht durch rauchende Schwefelsäure nachgewiesen werden, welche in der Wärme das Wachs verkohlt, auf Paraffin aber nicht einwirkt (LANDOLT, *J.* 1861, 876).

Pflanzenwachs. Das vegetabilische Wachs findet sich meist in Form eines Ueberzuges an der Oberhaut der Stengel, Blätter oder Früchte. Es entsteht in der Membran der Epidermiszellen, und zwar hauptsächlich in der Cuticula und den Cuticularschichten. Das eigentliche Pflanzenwachs besteht, wie das Bienenwachs, aus zusammengesetzten Estern einwerthiger Alkohole. Da aber häufig feste Pflanzenfette ebenfalls als „Wachs" bezeichnet werden (z. B. Myricawachs), so ist leicht zu begreifen, dass es auch Wachsarten giebt, die aus Fettsäureglyceriden bestehen.

Carnaubawachs. Findet sich auf der Oberfläche der Blätter der Carnaubapalme Copernicia cerifera (Brasilien) und wird durch einfaches Schütteln derselben gewonnen. Es dient zu gleichen Zwecken wie das Bienenwachs. Hält an Säuren gebundenen Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$, einen bei 78° schmelzenden Körper und einen bei 105° schmelzenden Körper, der aus Aether in kleinen Klümpchen krystallisirt (STORY-MASKELYNE, *J.* 1869, 784; PIEVERLING, *A.* 183, 344).

Das **chinesische Insektenwachs** stammt von einem andern Insekt als die Biene. Es besteht fast aus reinem Cerotinsäurecerylester $C_{27}H_{55}.C_{27}H_{53}O_2$ (BRODIE, *A.* 67, 199).

Das Wachs von **Ficus gummiflua** (in Java als Beleuchtungsmaterial dienend) besteht wesentlich aus einem in kaltem Aether leicht löslichen Bestandtheil $C_{15}H_{30}O$ und wenig (5%) des darin schwer löslichen Isocerylalkohols $C_{27}H_{56}O$. Beide Körper verhalten sich alkoholartig, entwickeln mit PCl_5 Salzsäure und geben mit Chloracetyl Acetate. Bei der trocknen Destillation des Wachses gehen flüssige Verbindungen und eine krystallisirte, alkoholartige Substanz $C_8H_{12}O$ über, (KESSEL, *B.* 11, 2112).

Japanisches Wachs wird durch Pressen der Samen von Rhus succedanea bereitet. Dient als ein billiges Surrogat des Bienenwachses. Hält Palmitinsäure und Glycerin (STHAMER, *A.* 43, 343).

Myricawachs (Myrthenwachs) wird durch Auskochen der Beeren von Myrica cerifera (Nordamerika) mit Wasser bereitet. Auch andre Myricaarten (M. caracassana — Neugranada; M. quecifolia ... — am Cap) dienen zur Darstellung von Myrthenwachs. Verwendung wie Bienenwachs, ist aber weniger dehnbar und weniger klebend. — Schmelzp.: 47—49°. — $^4/_5$ des Wachses lösen sich in siedendem Alkohol und bestehen aus Palmitinsäure und wenig Laurinsäure. Das in Alkohol unlösliche Fünftel besteht aus palmitinsaurem Glycerin (MOORE, *J.* 1862, 506).

Opiumwachs. Bildet sich auf der Samenkapsel des Mohns, nachdem die Blumenblätter abgefallen sind. Die Lösung des Opiumwachses in Chloroform scheidet bei + 10° Cerotinsäurecerylester ab, und das Filtrat davon giebt beim Abkühlen auf — 10° Krystalle von Palmitinsäurecerylester $C_{27}H_{55}.C_{16}H_{31}O_2$ (HESSE, *B.* 3, 637).

XXXII. Vieratomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

1. Orthokohlensäureester $C(OC_2H_5)_4$. S. Kohlensäureester.

2. Aethinalkohol $C_2H_6O_4 = C_2H_2(OH)_4$.

Glyoxalacetal (Aethintetraäthyläther) $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dichloracetal (S. 240) und Natriumalkoholat (PINNER, *B.* 5, 151). — Flüssig. Siedep.: 180°. Unlöslich in Wasser.

Aethindichlordiacetin $C_6H_8Cl_2O_4 = C_2H_2Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Acetylen und essigsaurem Chlor $C_2H_3O_2.Cl$ (PRUDHOMME, *Z.* 1870, 379). — Flüssig: Siedep.: 120° bei 20 mm.

3. Erythrit (Erythroglucin, Phycit) $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(O$

Vorkommen. In einer Alge (Protococcus vulgaris) (LAMY, *A. ch.* [3] 35, 138; 51, 232). — *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin (das in mehreren Flechten vorkommt) oder von β-Erythrin mit Baryt oder Kalk (STENHOUSE *A.* 68, 78). — *Darstellung.* Man extrahirt die Flechten (Roccella tinctoria und Roccella fuciformis) kalt mit verdünnter Kalkmilch, filtrirt und fällt mit Salzsäure Erythrin. Der gallertartige Niederschlag wird gut gewaschen und einige Stunden lang mit Kalkmilch gekocht. Man filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit CO_2 und dampft zum Syrup ein, den man hierauf mit Sand vermischt. Durch Aether wird dem Rückstande das Orcin entzogen. Den wässrigen Auszug des Sandes fällt man aus conc. Lösung mit Alkohol, wäscht den gefällten Erythrit mit kaltem Alkohol, löst in Wasser und entfärbt mit Thierkohle (HOFMANN, *B.* 7, 512). LUYNES (*A. ch.* [4] 2, 339) wendet die Flechte Roccella Montagnei an und bewirkt die Zerlegung mit Kalk im geschlossenen Cylinder unter Druck bei 150°.

Krystallisirt leicht in quadratischen Prismen, wenn man die conc. heifse, wässrige Lösung mit $^1/_5$ Vol. Alkohol versetzt. Schmilzt bei 112° (LAMY) und verflüchtigt sich in höherer Temperatur, zum Theil unzersetzt. Spec. Gew. = 1,59 (LAMY); = 1,451 (SCHRÖDER *B.* 12, 562). Optisch inaktiv. Schmeckt sehr süfs. Löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. — Gährt nicht mit Hefe. Bei der durch Spaltpilze, in Gegenwart von $CaCO_3$, bewirkten Gährung entstehen **Bernsteinsäure** und **Buttersäure**, neben wenig Essigsäure und Capronsäure (FITZ, *B.* 10, 1890) oder Buttersäure und Essigsäure, neben wenig Ameisensäure und nur einer Spur Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 475). — Verbindet sich direkt mit Säuren. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure, schwache zu **Erythroglucinsäure** $C_4H_8O_5$. Przibytek (*Ж.* 12, 208) erhielt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure und Mesoweinsäure, während die Oxydation mit Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch nur CO_2 und Ameisensäure lieferte. — Mit HJ entsteht sekundäres Butyljodid. — Beim Schmelzen mit Kali werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet. — Wird nicht durch Bleiessig gefällt. Reducirt nicht eine alkalische Kupferoxydlösung. — Aetzkalk löst sich reichlich in wässrigem Erythrit. Die Lösung gerinnt beim Erhitzen; auf Zusatz von Alkohol fällt eine Kalkverbindung des Erythrit nieder (LUYNES). — Bei der Destillation von Erythrit mit conc. Ameisensäure entsteht zunächst ameisensaurer Erythrit, der bei 230° in CO_2 und den Ameisensäureester des Butinglykols $C_4H_6(OH)_2$ zerfällt. $C_4H_{10}O_4 + CH_2O_2 = C_4H_8O_2 + CO_2 = 2H_2O$.

Dichlorhydrin $C_4H_8Cl_2O_2$. *Bildung.* Bei 100 stündigem Erhitzen von Erythrit mit 12—15 Thln. conc. Salzsäure auf 100° (LUYNES) oder besser auf 120—130° (PRZIBYTEK, *Ж.* 13, 171). — Kleine Krystalle (aus Aether). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp. 124—125° (P.).

Tetrachlorid $C_4H_6Cl_4$. *Bildung.* Aus Erythrit und PCl_5 (HENNINGER, *Bl.* 34, 195). Identisch mit Butinchlorid (S. 339).

Dibromhydrin $C_4H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Erythrit und conc. HBr bei 100° (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Krystalle. Unlöslich in Wasser. Schmelzp. 130°.

Nitroerythrit $C_4H_6(NO_3)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Erythrit in kalt gehaltene, rauchende, Salpetersäure. Durch Zugiefsen von gleich viel conc. Schwefelsäure wird die Verbindung ausgefällt (STENHOUSE, *A.* 70, 226.) — Grofse Blätter (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 61°. Detonirt durch den Schlag. — Giebt mit alkoholischem Schwefelammonium wieder Erythrit (STENHOUSE, *A.* 130, 302).

Dinitrodichlorhydrin $C_4H_6(NO_3)_2Cl_2$. *Bildung.* Das Dichlorhydrin wird in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. conc. Schwefelsäure eingetragen (CHAMPION). — Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 60°.

Dinitrodibromhydrin $C_4H_6(NO_3)_2Br_2$. *Darstellung.* Wie die Chlorverbindung (CHAMPION). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 75°.

Erythritschwefelsäure $C_8H_{11}O_5(SO_3H)_3$. *Bildung.* 1 Thl. Erythrit wird mit 20—30 Thln. conc. Schwefelsäure auf 60—70° erhitzt (HESSE, *A.* 117, 329). — Dreibasische Säure. — $Ca_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$. Zerfliefsliches Pulver. Etwas löslich in Alkohol. Schmilzt bei 105° unter Abscheidung von Gyps. — $Ba_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$. Leicht in Wasser lösliches Pulver. — $Pb_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 12H_2O$. Zäher Syrup, erstarrt beim Uebergiefsen mit Alkohol krystallinisch. Die so gefällten Krystalle verlieren das Krystallwasser über Schwefelsäure.

Erythrittetraschwefelsäure $C_4H_{10}S_4O_{16} = C_4H_6(HSO_4)_4$. *Bildung.* Aus Erythrit und Schwefelsäurechlorid $(OH)SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 7). — Sehr zerfliefsliche, kleine Prismen. Zerfällt bei längerem Digeriren mit Wasser in Erythrit und Schwefelsäure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $K_4.C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$. *Sechsseitige* Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem. Zersetzt *sich nicht* bei 100°. — $Ba_2.C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser und Säuren.

Die Verbindungen des Erythrits mit organischen Säuren entstehen beim Erhitzen desselben mit den Säuren auf 200—250° (BERTHELOT, Chimie organ. fondée sur la synthèse 2, 224).

Monostearat $C_{22}H_{44}O_5 = C_4H_9O_3(C_{18}H_{35}O_2)$. Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

4. Hexinalkohol $C_6H_{14}O_4$.

Dichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_2 = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2.Cl \\ \dot{C}H_2.CH(OH).CH_2.Cl \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus Diallyl $(C_3H_5)_2$ und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 7, 415). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,4 bei 7°. Nicht destillirbar. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

XXXIII. Fünfatomige Alkohole.

1. Quercit $C_6H_{12}O_5$. (PRUNIER, *A. ch.* (5) 15, 1; HOMANN, *A.* 190, 282). *Vorkommen.* In den Eicheln (BRACONNOT; DESSAIGNES, *A.* 81, 103). — *Darstellung.* Die zerkleinerten Eicheln werden mit kaltem Wasser erschöpft und der wässrige Auszug im Vacuum, bei höchstens 40°, verdunstet. Man fügt dann Bierhefe hinzu, zur Zerstörung des beigemengten Zuckers (DESSAIGNES, *J.* 1854, 628), und fällt Gerbstoffe u. s. w. durch Bleiessig aus. Das Filtrat behandelt man mit H_2S und verdunstet zur Krystallisation. Der ausgeschiedene Quercit wird aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Sind demselben Mineralsalze beigemengt, so muss er aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden. (P.)

Monokline Prismen. (SENARMONT, *J.*, 1857, 505). Spec. Gew. = 1,5845 bei 13° (P.). Schmelzp.: 225° (P.). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 24,16°$. — 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 12° 9% und bei 20° 11% Quercit. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in heißem Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Quercitlösung bei 20° (P.).

Thle. Quercit in 100 Thle. Lösung	Spec. Gew.	Thle. Quercit in 100 Thle. Lösung	Spec. Gew.
2,0	1,0136	9,13	1,0436
4,8	1,0237	11,26	1,0488
6,41	1,0311	11,40	1,0543
8,09	1,0394	12,40	1,0558

Quercit verliert bei 100° langsam Wasser und geht in einen Körper $C_{24}H_{46}O_{19}$ über. Erhitzt man Quercit bei 20 mm auf etwa 240°, so zerfällt er in Wasser und ein nadelförmiges Sublimat $C_{12}H_{22}O_9$. Dasselbe schmilzt bei 228—30°, löst sich viel weniger in Wasser als Quercit, ist in Alkohol wenig löslich und unlöslich in Aether. Der bei höchstens 250° erhaltene Retortenrückstand entspricht der Formel $C_{24}H_{46}O_{19}$ und enthält eine kleine Menge Quercitan. — Erhitzt man den Quercit weiter (im Vacuum) auf 280—290°, so sublimiren Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$, Chinon und Hydrochinon, und zugleich entstehen ein in Tafeln krystallisirender Körper (Schmelzp.: 101—102°), ein bei 215° schmelzender körniger Körper und vielleicht Pyrogallol (P.). — Von Salpetersäure wird Quercit zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Kali auf 225—240° bilden sich, unter Wasserstoffentwickelung, Chinon, Hydrochinon, CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure und vielleicht Malonsäure und Essigsäure (P.). — Beim Behandeln von Quercit mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon. — Bei längerem Kochen von Quercit mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) werden Benzol, Phenol, Hexan, Chinon und Hydrochinon gebildet (P.). Mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) scheint bei 100° Quercitbromhydrin zu entstehen. Erhitzt man das Gemenge auf 160—165°, so erhält man Phenonchinon, gebromte Chinone $C_6H_2Br_2O_2$ und $C_6HBr_3O_2$, Phenol u. a. — Bierhefe ist auf Quercit ohne Wirkung. In Gegenwart eines Schizomyceten und Calciumcarbonat erfolgt aber Gährung und Bildung von Buttersäure, jedoch nicht von Alkohol (FITZ, *B.* 11, 45).

$2C_6H_{12}O_5.CaSO_4 + 2H_2O$. Krystallwarzen, wenig löslich in schwachen ... Hält

bei 100° 1H_2O zurück (P.). — 2$C_6H_{12}O_5$.BaO + 2H_2O. Amorph, löslich in Alkohol und Wasser (D.).

Quercitan $C_6H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Verseifen von salzsaurem Quercitan $C_6H_9O_3Cl$ mit Baryt (PRUNIER). — Nicht krystallisirbar. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Quercitchlorhydrine. Bei 10—12stündigem Erhitzen von Quercit mit viel überschüssiger, bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° entsteht keine salzsaure Quercitverbindung (H.).

Monochlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei mehrtägigem Erhitzen von Quercit mit conc. Salzsäure auf 100°. — Man verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, und erhält zunächst eine Krystallisation von Quercit. Die Mutterlauge schüttelt man mit Aether und erhält beim Verdampfen desselben körnig-krystallinisches Monochlorhydrin (P.). — Schmelzp.: 198—202°. Löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol.

Salzsaures Quercitan $C_6H_9ClO_3$. *Bildung.* Entsteht neben Quercitmonochlorhydrin. — Die wässrige Lösung, aus welcher durch Aether das Monochlorhydrin ausgezogen wurde, reinigt man durch Schütteln mit Chloroform und verdampft sie dann zur Trockne. Den Rückstand löst man in absol. Alkohol (P.). — Zähe Masse, unlöslich in Aether, löslich in absol. Alkohol. Schmeckt sehr süfs. Zerfliefslich. Geht beim Behandeln mit Baryt in Quercitan über.

Trichlorhydrin $C_6H_7Cl_3O_2$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen von Quercit mit conc. Salzsäure auf 120—140° (P.). — Vom Produkte destillirt man $^4/_5$ ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 15[illegible]

Pentachlorhydrin $C_6H_7Cl_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Trichlorhydrins mit Salzsäure (P.). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Pentanitrat $C_6H_7(NO_3)_5$. *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Quercit allmählich in ein Gemisch von 4 Thln. höchst conc. Salpetersäure und 10 Thln. Schwefelsäure ein, giebt noch viel überschüssige Salpeterschwefelsäure hinzu und verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (HOMANN). — Harz. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. Giebt beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub allen Stickstoff als Ammoniak ab.

Quercitschwefelsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Quercit mit conc. Schwefelsäure im Wasserbade (SCHEIBLER, *B.* 5, 845). — Die freie Säure krystallisirt nicht. Die Salze sind firnissartig und in der Wärme beständig. Erhitzt man das Baryumsalz mit Wasser im Rohr auf 120—125°, so fällt $BaSO_4$ aus und aus der Lösung kann ein in Nadeln oder Prismen krystallisirender Zucker ($C_6H_{14}O_6$?) erhalten werden, der verschieden von Quercit ist.

Monoacetat $C_8H_{14}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thle. Quercit mit 3 Thln. Eiessig auf 120°. Man neutralisirt das Produkt mit Kali und schüttelt mit Aether aus (PRUNIER). — Fest, krystallisirt schwierig.

Diacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1,6 Thln. Quercit mit 1 Thle. Essigsäureanhydrid und 10—12 Thln. Eiessig auf 17[illegible] (HOMANN). — Harte, zerreibliche Masse, löslich in absol. Alkohol.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_9(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thle. Quercit mit 8—10 Thln. Eiessig und 1—2% Essigsäureanhydrid auf 130—140° (PRUNIER). — Amorph, von bitterem Geschmack. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Tetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Aus 1 Thle. Quercit und 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° (HOMANN). — Spröder Firniss. Sehr hygroskopisch.

Pentacetat $C_{16}H_{22}O_{10} = C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thle. Quercit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf 120° (HOMANN; PRUNIER). — Amorph, sehr bitter schmeckend. Wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol, leicht in Aether. Entwickelt beim Erhitzen im Vacuum auf 270—280° Essigsäure und hinterlässt einen Rückstand $C_6H_9(C_2H_3O)O_4$ (Quercitanmonoacetat?). — Erhitzt man Quercit mit überschüssigem Chloracetyl auf 100°, so entsteht als Hauptprodukt Quercitpentacetat. Erwärmt man nur auf 60—80°, so scheint daneben **Chlorhydrintetracetat** $C_6H_7Cl(C_2H_3O_2)_4$ zu entstehen (P.).

Monobutyrat $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_{11}(C_4H_7O)O_5$. *Bildung.* Aus Quercit und (2—3 Thln.) *Buttersäure* bei 100—115° (PRUNIER). — Halbfeste Masse. Löslich in Aether, weniger in *Alkohol* und noch weniger in Wasser.

Tributyrat $C_{18}H_{30}O_8 = C_6H_9(C_4H_7O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Quercit und 10—15 Thln. Buttersäure bei 150—160° (PRUNIER). — Syrup; löslich in Alkohol und Aether.

Pentabutyrat $C_{26}H_{42}O_{10} = C_6H_7(C_4H_7O_2)_5$. *Bildung.* Aus dem Tributyrat und 20 Thln. Buttersäure bei 180° (PRUNIER). — Bitterer Syrup. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, sehr wenig in Wasser.

Distearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung* Aus Quercit und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, Chim organ. synth. 2, 219). — Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

2. Pinit $C_6H_{12}O_5$. *Vorkommen.* Im Saft von Pinus lambertiana (Californien). Sammelt sich in, durch die Wirkung von Feuer gebildeten, Höhlungen am Fuſse der Bäume an. (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 76). — *Darstellung.* Die rohe Pinitmasse wird aus heiſsem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt.

Krystallisirt sehr langsam in Warzen, aus mikroskopischen, undeutlichen Krystallen bestehend. Aeuſserst löslich in Wasser (Unterschied von Quercit), fast unlöslich in absol. Alkohol, etwas löslich in kochendem, gewöhnlichen Alkohol. Fast so süſs wie Rohrzucker. Spec. Gew. = 1,52. Rechtsdrehend. Gährt nicht. Wird von verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien nicht angegriffen. Rauchende Salzsäure ist selbst bei 100° ohne Wirkung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

$C_6H_{12}O_5.2PbO$. Käsiger Niederschlag, der beim Versetzen von Pinitlösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht.

Distearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Pinit und Stearinsäure bei 200—250° (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 216). — Fest.

Tetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$ (?) *Bildung.* Aus dem Distearat und Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT). — Fest, wachsartig.

3. Alkohol $C_7H_{16}O_5 = C_7H_{11}(OH)_5$. *Bildung.* Das Acetat dieses Alkohols $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$ erhält man beim Behandeln des Tetrabromids von Diallylcarbinolacetat $(C_3H_5)_2.CH(C_2H_3O_2).Br_4$ mit Silberacetat und Essigsäure (SAYTZEW, *A.* 185, 138).

Das Acetat ist ein dicker Syrup, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure in Essigsäure und das Anhydrid $C_7H_{14}O_4$. Letzteres ist syrupförmig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

XXXIV. Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$.

Die Alkohole $C_6H_{14}O_6$ nähern sich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ihr allgemeines Verhältniss entspricht dem des Pinits und Quercits. Es sind feste, krystallisirbare, nicht flüchtige Körper, mehr oder weniger leicht in Wasser löslich. Sie sind sehr beständig und vertragen eine Hitze von 200° ohne sich zu zersetzen. Sie gähren nicht mit Hefe, reduciren keine alkalische Kupferoxydlösungen, bräunen sich nicht beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien und werden von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert. Es sind 4 isomere Alkohole $C_6H_8(OH)_6$ möglich:

$$1.\ CH_2(OH)(CH.OH)_4CH_2(OH); —$$

$$2.\ \begin{matrix} C(OH)(CH_2.OH)_2 \\ | \\ C(OH)(CH_2.OH)_2 \end{matrix}; —$$

$$3.\ (OH)C(CH_2.OH)_2.(CH.OH).CH(OH).CH_2(OH); —$$

$$4.\ CH_2(OH).CH(OH).C{<}^{OH}_{CH(OH)}.CH(OH).CH_2(OH).$$

1. Mannit $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH_2(OH)$. *Vorkommen.* Ziemlich verbreitet im Pflanzenreiche. Am meisten in der Manna, dem eingedickten Safte der Manna-Esche (Fraxinus ornus L.), der durch Einschnitte in den Baum erhalten wird. [Die Manna, welche den Juden, nach ihrer Auswanderung aus Aegypten, als Brod diente, flieſst (nach EHRENBERG 1823) aus den Zweigen von Tammarix gallica var. mannifera EHRENB. (2. B. Moses, 16, V. 14, 21, 31; 4. B. Mos. 11, V. 7). Sie enthält, nach MITSCHERLICH, einen schleimigen Zucker, aber keinen Mannit. — Die den Juden vom Himmel gefallene Manna rühr von der Mannaflechte (Sphaerothallia esculenta Nees ab Esenb.) her. Dieselbe wäch in Kleinasien, Persien, Nordafrika etc. und wird von den Winden weit fortgeführt. massiger Anhäufung derselben entsteht ein Mannaregen. Die Flechte ist essbar].

Mannit findet sich im Sellerie (Apium graveolens L.) (PAYEN, *A.* 12, 60); in Canella alba (MEYER, REICHE, *A.* 47, 234); in Laminaria saccharina u. a. Seegräsern (STENHOUSE, *A.* 51, 349); in Pilzen (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 49, 293; DÖPPING, SCHLOSSBERGER, *A.* 52, 117); in den Wurzeln von Aconitum Napellus (SMITH, *J.* 1850, 535); in den Blättern (ROUSSIN, *J.* 1851, 550) und Zweigspitzen (LUDWIG, *J.* 1857, 503) von Syringa vulgaris; in den Oliven (LUCA, *J.* 1861, 740; 1862, 505). Agaricus integer enthält 19—20% der Trockensubstanz an Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1635). — Im Harn bei übermäßiger Wasserzufuhr (STRAUSS, KÜLZ, *Fr.* 16, 135). — *Bildung.* Bei der Milchsäuregährung des Zuckers (LIEBIG, *J.* 1874/78, 466), namentlich wenn man die Flüssigkeit sauer werden lässt (PASTEUR, *J.* 1857, 511). Bei der schleimigen Gährung des Zuckers, wobei 100 Thle. Zucker 51,1 Thl. Mannit und 45,5 Thle Gummi liefern (PASTEUR, *J.* 1861, 728). Bei der Reduktion von invertirtem Rohrzucker (LINNEMANN, *A.* 123, 136), Glukose (BOUCHARDAT, *Bull.* 16, 38) und Levulose (KRUSEMANN, *B.* 9, 1465) durch Natriumamalgam. — *Darstellung.* Man kocht den getrockneten Schwamm Agaricus integer wiederholt mit Alkohol aus (THÖRNER). — Man löst 1 Thl. Manna in $^1/_2$ Thl. Wasser, klärt mit Eiweifs und filtrirt siedend heifs. Der ausgeschiedene Mannit wird abgepresst, mit kaltem Wasser angerührt, wieder abgepresst, in 6—7 Thln. heifsem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt (RUSPINI, *A.* 65, 203).

Nadeln oder rhombische Prismen (SCHABUS, *J.* 1854, 627). Spec. Gew. = 1,521 bei 13° (PRUNIER, *Bl.* 28, 556); = 1,486 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). — Optisch-inaktiv oder sehr schwach linksdrehend $[\alpha]_D = -0,25°$. Bei Gegenwart von Borax wird Mannit stark rechtsdrehend (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 440). In einer Lösung, die in 100 Thln. 10 Thle. Mannit und 12,8 Thle. wasserfreien Borax enthält, ist $[\alpha]_D = +22^1/_2°$. Bei einem Gehalt von 8% Mannit und 8% NaOH ist $[\alpha]_D = -3,4°$ (MUNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 566; vgl. KLEIN, *Bl.* 29, 357). Schmelzp.: 166° (FAVRE, *A. ch.* [3] 11, 76), 164° KRUSEMANN, *B.* 9, 1467). 1000 Thle. Wasser lösen bei 18° 15,6 Thle. und bei 23° 18,5 Thle. Mannit (BERTHELOT, A. *ch.* [3] 47, 301); bei 14° 13,0 Thle. (KRUSEMANN); bei 16,5° 16,07 Thle. (WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1862, 480). 100 Thle. absolut. Alkohol lösen bei 14° 0,07 Thle.; 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0 8985) bei 15° 1,2 Thle. (BERTHELOT); 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,905) bei 14° 1,58 Thle. (KRUSEMANN). Unlöslich in Aether. Sublimirt bei längerem Schmelzen zum Theil unzersetzt. Wird bei 250° wenig verändert, geht bei 280° in Mannitan $C_6H_{12}O_5$ über. — Von concentrirter Salpetersäure wird Mannit in Zuckersäure, Oxalsäure (BACKHAUS, *J.* 1860, 522) und Traubensäure (CARLET, *J.* 1861, 367) übergeführt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitromannit. — Platinmohr oxydirt den in Wasser gelösten Mannit zu Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$. Daneben entsteht Mannitose $C_6H_{12}O_6$. — Giebt beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure und Akrolein (BACKHAUS). — Bei der Elektrolyse von, mit verd. H_2SO_4 angesäuertem, Mannit entstehen Ameisensäure, Oxalsäure, eine syrupförmige, unbeständige, zweibasische Säure $C_6H_8O_8$, Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen (identisch mit Mannitose?) (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 316). — Beim Schmelzen mit Aetzkali werden dieselben Produkte erhalten (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton etc.) wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, *A.* 52, 122). — Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das nur mit Wasserdämpfen flüchtige Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. Es ist flüssig und wird von HJ schon beim Kochen reducirt. $C_6H_{14}O_6 + 6PCl_5 = C_6H_6Cl_4 + 8HCl + 6POCl_3$ (BELL, *B.* 12, 1273). Mit PJ_2 wird Jodmethylen CH_2J_2 gebildet (BUTLEROW, *A.* 111, 247). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhält man sekundäres Hexyljodür (WANKLYN, ERLENMEYER, *A.* 125, 253). — Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Reducirt, selbst bei Siedehitze nicht, die Lösungen von $HgCl_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$; reducirt aber Silberoxyd oder Silberacetat (HIRZEL, *A.* 131, 54). — Verbindet sich mit Basen (namentlich Erden) und mit Säuren. Verhindert die Fällung von Eisenoxyd etc. durch Alkalien (H. ROSE).

Mannit wird von Hefe nicht in Gährung versetzt. Mit faulem Käse und Calciumcarbonat in Berührung, werden aber CO_2, Wasserstoff, Milchsäure und viel Alkohol gebildet (BERTHELOT, *J.* 1856, 664). Bei der Gährung durch faulende Testikel oder Pankreas entsteht eine Zuckerart ($C_6H_{12}O_6$?), welche der Alkoholgährung (durch Hefe) fähig ist (BERTHELOT). — Bei der Gährung durch Schizomyceten, in Gegenwart von $CaCO_3$ und wenig Ammoniaksulfat, Phosphaten etc., treten Alkohol, Normalbutylalkohol (FITZ, *B.* 10, 281) und Buttersäure, neben Milchsäure, wenig Essigsäure, Capronsäure und Bernsteinsäure auf (FITZ, *B.* 11, 43). In einer Gährung, welche durch einen keulenförmigen Bacillus hervorgerufen wurde, erhielt (FITZ, *B.* 11, 1895) Alkohol, Ameisensäure und eine Spur Bernsteinsäure.

Mannitan $C_6H_{12}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit auf 200° oder bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure in einem langhalsigen Kolben (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 306). Es existiren mindestens 2 isomere Modifikationen.

Amorphes Mannitan. Entsteht in den soeben angeführten Fällen. — Halbfeste

Masse, fliefst bei 100° wie Oel. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Schwach rechts drehend (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 102). Zerfliefst an der Luft. Geht bei längerem Kochen, schneller bei Gegenwart von Alkali oder Bleioxyd, in Mannit über, doch ist die Umwandlung eine unvollständige.

VIGNON (*A. ch.* [5] 2, 459) erhitzte 1 Thl. Mannit 2 Stunden lang mit $^1/_2$ Thl. conc. Schwefelsäure auf 120—125°, sättigte das fortwährend heifs gehaltene Gemisch mit $BaCO_3$ und zog das Produkt mit Alkohol aus. Er erhielt auf diese Weise ein zerfliefsliches, zähes Mannitan von starkem Drehungsvermögen nach rechts. Es löste sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Es reducirte nicht Fehling'sche Lösung, wurde durch Hefe nicht in Gährung versetzt und ging selbst bei mehrstündigem Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Baryt nicht in Mannit über. Von Salpeterschwefelsäure wurde es in explosives, stark rechts drehendes, Nitromannitan übergeführt.

Krystallisirtes Mannitan. Bleibt das mit Salzsäure bereitete Mannitan einige Monate in einer trocknen Atmosphäre stehen, so erfüllt es sich mit Krystallen, die man von der syrupartigen Mutterlauge durch Waschen mit 3—4 Vol. absol. Alkohol befreit (BOUCHARDAT). — Monokline Tafeln. Stark rechtsdrehend. Wenig löslich in kaltem Alkohol; Wasser von 15° löst $^1/_4$ seines Gewichtes. Geht beim Kochen mit Wasser rasch in Mannit über. Augenscheinlich dasselbe krystallisirte Mannitan erhält man in kleiner Menge durch 2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit $^1/_4$ Thl. Wasser auf 280°, neben Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11}$ (VIGNON). — Man löst den Röhreninhalt in Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 120°. Derselbe wird hierauf mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch Mannit abgeschieden wird. Der Alkohol hinterlässt einen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich beim Stehen Krystalle von Mannitan bilden, deren Abscheidung man durch Zusatz von absol. Alkohol befördert. — Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und gar nicht in absol. Alkohol. Sie sind stark rechtsdrehend. — Beim Erhitzen von Mannit mit wenig Wasser auf 287° entsteht nur amorphes Mannitan, neben Mannitäther (VIGNON). Mannitan verbindet sich beim Erhitzen mit Säuren und liefert zusammengesetzte Aether. Dieselben Aether, und nicht Derivate des Mannits, erhält man beim Erhitzen von Mannit mit (organischen) Säuren auf 200°. Diese Aether sind meist amorph, löslich in Aether und zerfallen beim Verseifen durch Alkalien oder Erden in Säuren (resp. deren Salze) und Mannitan, welches durch die Wirkung der Base theilweise in Mannit übergeht.

Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11} = (C_6H_{13}O_5)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit ($^1/_4$ Thl.) Wasser auf 280—287° (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 468). — *Darstellung.* Siehe krystallisirtes Mannitan.

Zähes Harz. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Baryt unverändert. Giebt beim Lösen in conc. Schwefelsäure dieselbe Sulfonsäure wie Mannitan. Geht beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 295° vollständig in amorphes Mannitan über.

Mannid $C_6H_{10}O_4$ (?). *Bildung.* Wurde nur einmal erhalten beim Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 312). — Dicker Syrup, sehr löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Sehr zerfliefslich. [illegible] Stehen an der Luft theilweise in Mannit über. Verbindet sich mit [illegible] und mit Schwefelsäure bei 100°.

Verbindungen von Mannit mit Basen. UBALDINI, *A. ch.* [illegible] 131, 50. Mannitkalk. Kalkhydrat löst sich in wässriger Mannitlösung [illegible] (Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 173 und *J.* [illegible] *Darstellung.* Man löst 66 g $Ca(OH)_2$ und 200 g Mannit in [illegible] 2 Tagen und fällt mit Alkohol (von 81%). — Harziger [illegible] frei (H.). Nach UBALDINI kommt dem Niederschlag die [illegible] Er verliert bei 100° alles Wasser und wird durch CO_2 zerlegt. [illegible] der wässrigen Lösung soll sich erst Mannit, und dann [illegible] $CaO.2C_6H_{14}O_6$ ausscheiden. — $SrO.2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$ [illegible] (bei 100°) zusammengesetzt (H.). — $BaO.2C_6H_{14}O_6$ [illegible] Beim Fällen von Mannit mit ammoniakalischer [illegible] bei 130° (FAVRE, *Berz. Jahresb.*, 25, 557).

Verbindungen von Mannit mit [illegible] 105). **Dichlorhydrin** $C_6H_{12}O_4.Cl_2$. *Bildung.* [illegible] von 1 Thl. Mannit mit 15 Thln. bei [illegible] Vacuum, über Schwefelsäure und Aetzkali [illegible]

nach 2—3 Monaten. — Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = -3,75°$. Löslich in 22 Thln. Wasser von 14°. Die Lösung wird von Silberlösung nicht gefällt. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Wasser. Unlöslich in Alkohol und in kaltem Aether.

Mannitanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. Mannitdichlorhydrin mit 100 Thln. Wasser. Man neutralisirt mit K_2CO_3, verdampft und zieht aus dem Rückstande das Chlorhydrin durch Aether aus. — Fest. Kleine Beimengungen verhindern das Festwerden aufserordentlich. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Aether. Stark rechtsdrehend. Verbindet sich mit conc. Salzsäure bei 100° zu Mannitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Mannitan.

Dibromhydrin $C_6H_{12}O_4.Br_2$. Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heifsem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt in HBr und Mannitanbromhydrin, resp. Mannitan. Geht beim Erhitzen mit rauch. Salzsäure auf 100° in Mannitdichlorhydrin über.

Mannitanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Mannitdibromhydrin mit Wasser. In jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Rechtsdrehend.

Pentanitrat $C_6H_9(NO_3)_5O$. *Bildung.* Ensteht, neben Nitromannitan, beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Nitromannitlösung (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). *Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Nitromannit, giefst den Aether vom schwarzen, halbflüssigen Bodensatz ab und verdunstet ihn. Erst krystallisirt das Pentanitrat, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Mutterlauge wird durch Wasser Nitromannitan gefällt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 77—79°. Rechtsdrehend. Verpufft schwach beim Erhitzen, stärker durch den Schlag. Löslich in 500 Thln. Wasser von 60°; in 0,66 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81) bei 12,8°; in 0,76 Thln. Aether bei 9°. Giebt beim Behandeln mit Schwefelammonium Mannit.

Hexanitrat (Nitromannit) $C_6H_8N_6O_{18} = C_6H_8(NO_3)_6$. *Darstellung.* Man übergiefst in einer Reibschale 1 Thl. feingeriebenen Mannit allmählich mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), giefst die klare Lösung in ein durch Eis gekühltes Glas und setzt 10 Thle. conc. Schwefelsäure hinzu. Nach einer Stunde wird das völlig kalte Gemisch auf einen Trichter gebracht uud nach dem Abtropfen der Säure in einer Reibschale erst mit kaltem Wasser und dann mit heifser Sodalösung gewaschen. Schliefslich krystallisirt man das Produkt aus Wasser um (SOKOLOW, *Ж.* 11, 136; STRECKER, *A.* 73, 62). — Nadeln. Spec. Gew. = 1,604 bei 0° (SOKOLOW). Schmelzp.: 108° (BOUCHARDAT), 112—113° (SOKOLOW). Löst sich bei 12,8° in 34,4 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81); bei 9° in 24,4 Thln. Aether (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). Rechtsdrehend. In einer Lösung von 3 Thln. Nitromannit in 100 Thln. absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = +12,4°$ (MUNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 267). Zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen ruhig. Verpufft stark wenn es auf glühende Kohlen geworfen wird. Explodirt heftig unter dem Hammer. Entwickelt mit conc. Schwefelsäure Salpetersäure. Wird von alkoholischem Schwefelammonium (DESSAIGNES, *A.* 81, 375), Essigsäure und Eisen (BÉCHAMP, *A. ch.* [3] 46, 354) oder von Jodwasserstoffsäure (MILLS, *J.* 1864, 584) zu Mannit reducirt.

Nitromannitan $C_6H_8(NO_3)_4O$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Pentanitrat. — Syrup, dünnflüssig bei 40°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Detonirt durch den Schlag stärker als Nitromannit. Giebt bei längerer Behandlung syrupförmiges Mannitan $C_6H_{10}O_5$.

Nitrodichlorhydrin $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin mit Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Eisessig. Schwach rechtsdrehend.

Nitrodibromhydrin $C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. Schmelzp.: 148°. Noch weniger löslich als Nitrodichlorhydrin (B.).

Mannitdischwefelsäure $C_6H_{14}S_2O_{12} = C_6H_{12}O_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Mannit in conc. Schwefelsäure (FAVRE, *Berz. Jahresb.*, 25, 560). — Die freie Säure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Schwefelsäure. Sie fällt nicht Baryum- oder Calciumsalze, giebt aber mit basischem Bleiacetat einen unlöslichen Niederschlag $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{12}.2PbO$.

Mannittrischwefelsäure $C_6H_{14}S_3O_{15} = C_6H_{11}O_6(SO_3H)_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Mannit in conc. Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMAMM, *A.* 51, 135). — Sehr unbeständig. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Mannit und Schwefelsäure. In

gleicher Weise zersetzen sich die Salze. — $Na_3.C_6H_{11}S_3O_{15}$. — $K_3.C_6H_{11}S_3O_{15}$. Zerfließliches Gummi. Unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als ein Krystallpulver gefällt. — $Pb_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$. Amorph, zerfließlich.

Mannittetraschwefelsäure $C_6H_{14}S_4O_{18} = C_6H_8(OH)_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Bei 48stündigem Stehen einer wässrigen Lösung von Mannithexaschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 14). — Die Säure ist viel weniger rechtsdrehend als Mannithexaschwefelsäure. Die Salze sind amorph. — $Ba_2.C_6H_{10}S_4O_{18}$. Fällt aus der wässrigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, ölig aus und wird bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol pulverig.

Mannithexaschwefelsäure $C_6H_{14}S_6O_{24} = C_6H_8(HSO_4)_6$. *Bildung.* Aus Mannit und Schwefelsäurechlorid $OH.SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 10). — Flüssig. Stark rechtsdrehend. Die wässrige Lösung giebt schon in der Kälte einen Theil der Schwefelsäure ab und hält dann Mannittetraschwefelsäure. — Die Salze sind amorph und in Wasser äußerst leicht löslich. Sie werden durch Alkohol ölig gefällt und nehmen nur bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol feste Form an. — $Ca_3.C_6H_8S_6O_{24}$. — $Ba_3.C_6H_8S_6O_{24} + 5H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol ölig gefällt. Der Niederschlag wird bald krystallinisch und ist dann ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Zersetzt sich bei 100°.

Mannitborsäure (KLEIN, *Bl.* 29, 363) $C_6H_{14}O_6.B_2O_3$. *Bildung.* Beim 7—8stündigem Erhitzen von 3 Thln. Borsäure mit 4 Thln. Mannit auf 140—150°. — Man löst das Produkt in Wasser und lässt mit $BaCO_3$ kalt stehen. Beim Verdunsten des Filtrates scheidet sich erst Baryumborat aus, dann wird durch Alkohol mannitborsaurer Baryt gefällt. — $(C_6H_{13}B_2O_9)_2Ba$ (bei 100°). Krystallpulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt man zur wässrigen Lösung Mannit und dann $CaCO_3$, so fällt auf Zusatz von Alkohol ein Salz $(C_6H_{14}O_6.B_2O_3)_2.(C_6H_{12}O_6)_2{<}^{Ca}_{Ba}$ aus.

Aethylmannitan $C_{10}H_{20}O_5 = C_6H_{10}(C_2H_5)_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit Bromäthyl und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 341). — Syrupartig. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether.

Mannithexacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. *Bildung.* Aus Mannit und Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94). — *Darstellung.* Man erhitzt 6 Stunden lang auf 180° 18 Thle. Mannit mit 80 Thln. Essigsäureanhydrid (BOUCHARDAT); man erwärmt 1 Thl. Mannit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stück geschmolzenen Chlorzinks (FRANCHIMONT, *B.* 12, 2059).

Rhombische Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether. Etwas löslich in heißem Alkohol, leicht in Eisessig. Schmelzp.: 119°. Rechtsdrehend. Lässt sich im Kohlensäurestrome sublimiren.

Mannitantetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Mannit-Hexacetat, beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid auf 180° (BOUCHARDAT). — Das Produkt wird in Wasser gegossen und dadurch das Hexacetat ausgefällt. Die Mutterlaugen verdampft man bei 100° und zieht den Rückstand mit Aether aus. Den Aether schüttelt man mit Potaschelösung und verdunstet ihn dann. Das zurückbleibende Produkt wird durch wiederholtes Waschen mit 10 Vol. warmem Wasser gereinigt. — Halbfest, amorph, wird bei langem Stehen theilweise krystallinisch. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Rechtsdrehend. Zersetzt sich theilweise durch kochendes Wasser. Wird von wässrigen Alkalien bei 100° völlig gespalten in Essigsäure und Mannitan. Salpeterschwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Geht bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid theilweise in Mannithexacetat über.

Mannitandiacetat $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_8(C_2H_3O)_2O_4$. *Bildung.* Aus Mannit und Eisessig bei 200—220° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 315). Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Mannit (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94). — Sehr bitterer Syrup. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Zerfällt beim Verseifen mit Baryt in Essigsäure und Mannitan.

Mannitanhemiacetat $C_{14}H_{26}O_{11} = C_6H_{12}O_5.C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid im offenen Gefäß (SCHÜTZENBERGER). — Fest. Schwach rechtsdrehend. Leicht löslich in Wasser und Essigsäure, kaum löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt beim Verseifen Mannitan.

Mannitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Mannit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT). — Halbflüßige Masse mit mikroskopischen Krystallen untermengt. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether.

Mannitantetrabutyrat $C_{22}H_{36}O_9 = C_6H_8(C_4H_7O)_4O_5$. Aus Mannit und überschüssiger Buttersäure bei 200—250° (BERTHELOT). — Flüssig.

Mannitandipalmitat $C_{38}H_{72}O_7 = C_6H_{10}(C_{16}H_{31}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Mannit und Palmitinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Fest, löslich in Aether.

Mannitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$ (BERTHELOT giebt die Formel $C_{78}H_{152}O_{11}$). *Darstellung.* Aus Mannit oder Mannitan und Stearinsäure bei 200—250° (BERTHELOT).

Wachsartige Masse, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Wenig löslich in Aether, löslich in CS_2. Zerfällt beim Verseifen mit Baryt oder Bleioxyd in Mannitan und Stearinsäure.

Mannitanhexastearat (?) $C_{114}H_{216}O_{11}$. *Bildung.* Aus Mannit und viel überschüssiger Stearinsäure bei 220—250° (BERTHELOT). — Fest.

Mannitandioleïn $C_{42}H_{76}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{33}O)_2O_5$. Wachsartig (BERTHELOT).

Mannitansuccinat $C_{10}H_{14}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_4O_2)O_5$. *Bildung.* Aus Mannit und Bernsteinsäure bei 170° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Fest, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

2. Dulcit (MELAMPYRIT). *Vorkommen.* In einer aus Madagascar bezogenen Manna von unbekannter Abkunft (LAURENT, *A.* 76, 358; 80, 345; JACQUELAIN, *A.* 80, 345). Im Kraut von Melampyrum nemorosum L. (HÜNEFELD, *A.* 24, 241; EICHLER, *J.* 1856, 665; GILMER, *A.* 123, 372; WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1862, 480); in der Cambialschicht der Zweige von Evonymus europaeus (KUBEL, *J.* 1862, 481). — *Bildung.* Beim Behandeln von Milchzucker oder Galaktose mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68). — *Darstellung.* Die Manna von Madagascar ist fast reiner Dulcit. Es genügt dieselbe aus Wasser umzukrystalliren.

Monokline Säulen. Schmelzp.: 188,5°. Spec. Gew. = 1,466 bei 15° (EICHLER). Optisch inaktiv. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,2 Thle. (GILMER), bei 16,5° 2,94 Thle. (WANKLYN, ERLENMEYER). Löslich in 1362 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,835) bei 15° (E.). Unlöslich in Aether. Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Mannit. Giebt bei der Destillation mit conc. Jodwasserstoffsäure sekundäres Hexyljodür (WANKLYN, ERLENMEYER). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe u. s. w. Unterscheidet sich vom Mannit hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, wobei Schleimsäure (LAURENT) und daneben Traubensäure (CARLET, *A.* 117, 143) entstehen. — Giebt mit PCl_5 etwas mehr **Mannitotetrachlorhexin** $C_6H_6Cl_4$ als Mannit (BELL, *B.* 12, 1274). Verbindet sich mit Säuren und einigen Basen. Die Säureverbindungen bilden sich meist unter Wasseraustritt, doch giebt Dulcit mit einigen Haloïdsäuren auch Additionsprodukte. Erfolgt die Einwirkung der Säuren in hoher Temperatur (200°), so resultiren nicht Aether des Dulcits, sondern des Dulcitans.

Dulcitan $C_6H_{12}O_5$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Dulcit auf 200° (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 209). Entspricht völlig dem Mannitan. — Zähflüssiger Syrup. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Verflüchtigt sich merklich bei 120°. Geht beim Erhitzen mit Baryt auf 160° oder auch bei längerem Stehen an feuchter Luft zum Theil in Mannit über. — Die Aether des Dulcitans entstehen beim Erhitzen von Dulcit mit Säuren auf 200°. Sie sind amorph und liefern beim Verseifen durch Alkalien oder Erden Dulcitan.

Dulcid $C_6H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dulcitdichlorhydrin oder Dulcitanchlorhydrin mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 181). — Geschmackloses Gummi, löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen des Dulcits (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68 u. 145). $C_6H_{14}O_6.BaO + 7H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Dulcit mit Barythydrat und Wasser (LAURENT). — Vier- oder sechsseitige Säulen. — Verliert über Schwefelsäure $3^1/_2H_2O$ und ist bei 140° $C_6H_{12}BaO_6$ zusammengesetzt (GILMER). — $C_6H_{14}O_6.3PbO$ (bei 100°). *Bildung.* Durch Fällen von Dulcit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (EICHLER). — $C_6H_{14}O_6.3CuO$ (bei 100°). Hellblauer Niederschlag, wird beim Trocknen grün (EICHLER).

Chlorwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HCl + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen von Dulcit in höchst conc. Salzsäure und Abkühlen der Lösung auf 0°. — Grofse Krystalle. Lassen sich unzersetzt aus conc. Salzsäure umkrystallisiren. Verwittern sofort an der Luft. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und Dulcit.

Dulcitdichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt 48 Stunden lang 1 Thl. Dulcit oder besser Dulcitanchlorhydrin mit 10—12 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100°.

Kleine Tafeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei 180° und ebenso beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in HCl und Dulcitanchlorhydrin. Giebt mit gesättigter Salzsäure bei —10° ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. — Mit alkoholischem

Ammoniak entsteht bei 100° Dulcitamin. — PCl_5 erzeugt öliges Dulcitantrichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_2$ (?).

Dulcitanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Dulcitdichlorhydrin mit Wasser. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Dulcitdichlorhydrins wird im Wasserbade verdunstet und dann zur Krystallisation unter die Luftpumpe, über Schwefelsäure, gebracht. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab und löst sie in Aether.

Lange Nadeln. Schmelzp.: 90°. Verliert bei 290° Salzsäure und Wasser. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure (oder HBr) zu Dulcitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, zum Theil, in Salzsäure und Dulcitan. Durch wässrige Alkalien ist diese Verseifung eine vollständige. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 100° Dulcitamin.

Bromwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HBr + 3H_2O$. *Darstellung.* Wie die Chlorwasserstoffverbindung. — Krystalle, etwas beständiger als Chlorwasserstoffdulcit.

Dulcitdibromhydrin $C_6H_{12}Br_2O_4$. *Bildung.* Aus 1 Thle. Dulcit und 10 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei 100°. — Kleine Tafeln. Verliert oberhalb 100° Bromwasserstoff. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Bromwasserstoffsäure. Wird beim Kochen mit wässrigen Alkalien erst in Dulcitanbromhydrin und dann in Dulcitan übergeführt.

Dulcitanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dulcitdibromhydrin in heifsem Wasser. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 143°. In jedem Verhältnisse löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei 100° leicht zu Dulcitdibromhydrin. Mit rauchender Salzsäure entsteht unter diesen Umständen Dulcitdichlorhydrin. Wird von Wasser oder wässrigen Alkalien bei 100° in HBr und Dulcitan gespalten.

Dulcitantetrabromhydrin $C_6H_8Br_4O$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von 1 Thl. Dulcit mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 100°. Man verdünnt den Röhreninhalt mit Wasser und zieht das Produkt mit Chloroform aus. — Sehr dickflüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen. — Kann durch Wasser oder Alkalien nicht in Dulcitan oder Dulcit übergeführt werden.

Dulcitchlorbromhydrin $C_6H_{12}BrClO_4$. *Darstellung.* Man erhitzt eine Stunde lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 12 Thln. gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100°.

Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; [illegible] beim Kochen mit Wasser in HBr und Dulcitan. — Geht beim Erhitzen mit [illegible] rauchender Salzsäure auf 100° in Dulcitdichlorhydrin über.

Jodwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HJ + 3H_2O$. *Darstellung.* Man [illegible] in 3 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei gewöhnlicher T[illegible] — Krystalle. Wird von Wasser völlig zerlegt. Zersetzt sich bei 100°.

Hexanitrat (Nitrodulcit) $C_6H_8(NO_3)_6$. *Darstellung.* Man löst [illegible] Salpetersäure und setzt 10 Thle. Schwefelsäure hinzu (BÉCHAMP, *J.* [illegible] Dulcit mit Schwefelsäure, bis zu völliger Lösung an und fügt dann [illegible] Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 2 Thle. Schwefelsäure] hinzu [illegible]

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,5° (B.). Zersetzt [illegible] Entwickelung von Salpetersäure und Bildung von Nitrod[illegible] bei 120—130° schmilzt und in Alkohol weniger löslich ist [illegible]

Nitrodichlorhydrin $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *Darstellung.* [illegible] dichlorhydrin in $2^1/_2$ Thln. rauchender Salpetersäure und [illegible] Schwefelsäure. — Blättchen oder lange Nadeln (aus Alk[illegible] in Wasser und Aether, sehr leicht löslich in kochen[illegible] beim Kochen mit Alkohol.

Nitrodibromhydrin $C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. *Bildung.* [illegible] schwefelsäure. Krystalle. Schmelzp.: 100°. [illegible]

Nitrochlorbromhydrin $C_6H_8ClBr(NO_3)_4$. [illegible]

Dulcittrischwefelsäure $C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$. [illegible] Vitriolöl (EICHLER). — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$ [illegible]

Dulcitanpentaschwefelsäure $C_6H_7(HSO_4)_5$. [illegible] säurechlorid $OH.SO_2.Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [illegible] mit Wasser in Schwefelsäure und Dul[illegible]

Diacetat $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$. [illegible] Dulcit in ein kochendes Gemisch [illegible] essig (B.).

in der Hitze, aus alkalischer Kupferlösung, Kupferoxydul aus. Andere Zuckerarten (Rohrzucker ....) zeigen diese Eigenschaften erst nach dem Behandeln mit Säuren.

4. *Verhalten gegen Hefe.* Bierhefe bewirkt in der wässrigen Lösung einiger Zuckerarten sofort eine alkoholische Gährung. Rohrzucker wird zwar nach einiger Zeit durch Hefe auch in Gährung versetzt, aber nur, weil er inzwischen in Glukose und Levulose zerlegt worden ist. Behandelt man den Rohrzucker erst mit Säuren, so tritt die Alkoholgährung durch Hefe sofort ein. — Die fünfatomigen und sechsatomigen Alkohole werden durch Hefe überhaupt nicht angegriffen.

5. *Verhalten gegen verdünnte Säuren* (HCl, H_2SO_4). Bei kurzem Erwärmen mit verdünnten Säuren werden die Alkohole $C_6H_{12}O_5$, $C_6H_{14}O_6$, sowie die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ in ihren Eigenschaften nicht verändert. Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ zerfallen aber bei dieser Behandlung in zwei Moleküle der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$. Sie zeigen daher, nach dem Erwärmen mit verd. Säuren, ein anderes Verhalten gegen Reagenzien: sie sind modificirt.

6. *Verhalten gegen conc. Salpetersäure.* Conc. Salpetersäure greift die Zuckerarten schon in der Kälte lebhaft an. Aufser Oxalsäure und kleinen Mengen Weinsäure oder Traubensäure entstehen hierbei hauptsächlich zwei isomere Säuren: Zuckersäure und Schleimsäure, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser sehr auffallend unterscheiden. Zuckersäure ist in Wasser sehr leicht löslich, Schleimsäure sehr schwer. Uebergiefst man daher (1 Thl.) einer Zuckerart mit (4 Thln.) roher Salpetersäure, so erfolgt bei Gegenwart von Zuckersäure eine klare Lösung, während bei Gegenwart von Schleimsäure ein sandiges Pulver zurückbleibt. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Zuckerarten bei dieser Reaktion entweder blos Zuckersäure oder blos Schleimsäure liefern. Nur der Milchzucker macht hiervon eine Ausnahme: er liefert sowohl Zuckersäure wie Schleimsäure. Es geben mit Salpetersäure:

Zuckersäure		Schleimsäure
Mannit	Trehalose	Dulcit
Rohrzucker	Melezitose	Melitose
Glukose	Dextrin	Gummi arabicum
Milchzucker	Levulin	Pflanzenschleim
	Stärke	Milchzucker
		Galaktose

8. *Verhalten gegen Oxalsäure* (LORIN, *Bl.* 25, 389, 517; 27, 548; *Fr.* 18, 106). Die fünf- und sechsatomigen Alkohole entwickeln beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure CO_2 und Ameisensäure. Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ schwärzen sich bei dieser Reaktion blos mehr oder weniger, entwickeln aber keine CO_2 oder Ameisensäure.

XXXV. Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$.

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ unterscheiden sich von den sechsatomigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ durch ein Minus von 2 Atomen Wasserstoff. Sie verhalten sich also zu den Letzteren wie die Aldehyde zu den Alkoholen, und wirklich erinnert das Verhalten des Traubenzuckers in mancher Hinsicht an das der Aldehyde. So geht er beim Behandeln mit Natriumamalgam, unter Wasserstoffaufnahme, in Mannit über; er reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung; nimmt bei der Oxydation 1 Atom Sauerstoff auf und geht in Glukonsäure über u. s. w. Alle diese Reaktionen finden in der Formel des Traubenzuckers $CH_2(OH)(CH.OH)_4.CHO$ ihren entsprechenden Ausdruck. Allein der Traubenzucker giebt nicht die für Aldehyde charakteristische Reaktion mit Fuchsin und SO_2, und derselbe ist daher vielleicht ein Ketonalkohol $CH_2(OH).(CH.OH)_3.CO.CH_2(OH)$. (V. MEYER, *B.* 13, 2344).

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ finden sich zum Theil in der Natur fertig gebildet oder entstehen durch Wasseraufnahme aus den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder den Kohlehydraten $C_6H_{10}O_5$. Sie enthalten noch bis zu 5 Hydroxylgruppen und verbinden sich daher mit Säuren unter Wasseraustritt. Auch mit einigen Basen, namentlich den Erden, gehen sie Verbindungen ein. Von den Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ unterscheiden sich die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ durch eine viel geringere Beständigkeit. Sie verlieren meist schon weit unter 200° Wasser und bräunen sich. Von Reagenzien werden sie leichter angegriffen.

Uebersicht der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$.

Glukose, Levulose	Reduciren alkalische Kupferlösung;	Gähren mit Hefe.	Geben mit Salpetersäure: Zuckersäure

Grofse monokline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Rechtsdrehend $[\alpha]_D$ = + 8,07° (26,04 g gelöst in 100 ccm Wasser bei 17°). 100 Thle. Wasser lösen bei

18°	19°	21°	26°	30°	40°
56,67	57,11	60,78	66,17	69,97	108,85

Thle. Isodulcit. Löslich in absolutem Alkohol. — 10 ccm FEHLING'scher Lösung werden von 0,0524 g Isodulcit reducirt. Gährt nicht mit Hefe. Verliert bei 100° $1H_2O$ und wandelt sich in amorphes Isodulcitan $C_6H_{12}O_5$ um, das beim Lösen in Wasser wieder in Isodulcit übergeht. — Wird von Salpetersäure zu Isodulcitsäure $C_6H_{10}O_9$ oxydirt.

Isodulcitnatrium $C_6H_{12}O_6.Na_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung von Isodulcit in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1186). — Krystallinisches Pulver. — Eine alkoholische Isodulcitlösung giebt mit alkoholischem Bleizucker einen Niederschlag (L. H.).

Nitroisodulcitan $C_6H_9(NO_2)_3O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen mit Isodulcit in Salpeterschwefelsäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER). — Amorph. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Explodirt schwach unter dem Hammer. Schmilzt unter 100°.

4. Sorbit $C_6H_{14}O_6 + {}^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In den Vogelbeeren (J. BOUSSINGAULT, *A. ch.* [4] 26, 376). — *Darstellung.* Der ausgepresste Vogelbeersaft wird der Alkoholgährung überlassen und der erhaltene Vogelbeerwein mit Bleiessig ausgefällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdunstet es zum Syrup. Nach längerem Stehen im verschlossenen Gefäfs scheidet es Krystalle aus. Der Sorbit ist kein Gährungsprodukt; er ist schon im ausgepressten Vogelbeersaft nachweisbar.

Krystalle. Schmilzt bei 100° und im wasserfreien Zustande bei 110—111°. Verliert das Krystallwasser oberhalb 100°. Inaktiv. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem. Gährt nicht mit Hefe, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Zuckerarten.

(SACHSSE, Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig 1877.)

Die Zuckerarten sind nach den Formeln $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt. Sie schliefsen sich an die mehratomigen Alkohole an und können als Derivate der sechsatomigen Alkohole $C_6H_{14}O_6$ betrachtet werden. Der süfse Geschmack ist fast allen mehratomigen Alkoholen (Mannit, Pinit, Erythrit u. s. w.) eigen. Selbst das Glycerin schmeckt süfs. Während aber Letzteres nur im völlig reinen Zustande unzersetzt verdampft, zerlegen sich alle übrigen mehratomige Alkohole und Zuckerarten in der Hitze, unter Abgabe der Elemente des Wassers. Die Zuckerarten liefern zahlreiche Isomerieverhältnisse und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen eine Reihe gewisser Reagenzien.

1. *Verhalten gegen polarisirtes Licht.* Die meisten Zuckerarten drehen die Polarisationsebene des Lichtes. Folgende sind:

Optisch-inaktiv:

Dulcit,	Inosit,
Erythrit	Levulin.

Rechtsdrehend:

Pinit	Glukose	Rohrzucker,
Quercit	Galaktose	Trehalose,
Isodulcit	Eucalyn	Melezitose,
Maltose	Dextrin	Milchzucker,
Raffinose		Melitose.

Linksdrehend:

Mannit	Sorbin	Inulin,
	Fruchtzucker	Gummi arabicum.

2. *Verhalten gegen Alkalien.* Einige Zuckerarten (z. B. Glukose, Milchzucker . . .) bräunen sich beim Kochen mit Kalilauge oder Aetzbaryt, indem — unter Wasseraustritt — Salze gefärbter Säuren entstehen. Andere Zuckerarten erlangen diese Eigenschaft erst nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren.

3. *Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.* Glukose, Fruchtzucker... scheiden

man die zuerst dargestellten 10 g wasserfreien Traubenzuckers ein und saugt nach 36 Stunden alle ausgeschiedene wasserfreie Glukose ab. Dieselbe wird zunächst mit Alkohol (von 90%), dann mit absolutem Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Schliefslich kocht man sie 5—10 Minuten lang mit Holzgeist (spec. Gew. = 0,810 bei 20°) und kühlt die filtrirte Lösung rasch ab. Gröfsere Krystalle werden erhalten, wenn man die wasserfreie Glukose 10—15 Min. lang mit Methylalkohol (spec. Gew. = 0,825 bei 20°) kocht und die filtrirte Lösung 5—6 Wochen im Kolben stehen lässt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 244).

Warzenförmige, krystallinische Massen, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (PASTEUR, *J.* 1856, 638). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in mikroskopischen Nadeln. Aus Holzgeist werden monokline Zwillingskrystalle erhalten (BREZINA, *J. pr.* [2] 21, 248). Spec. Gew. = 1,54—1,57 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Zweimal weniger süfs als Rohrzucker. Rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist von der Concentration der (wässrigen) Lösungen abhängig. Enthalten 100 g Lösung p g wasserhaltige Glukose, so ist bei 17,5°: $[\alpha]_D = 47,92541 + 0,015\,534.p + 0,000\,388.p^2$. Um mittelst dieser Formel das Drehungsvermögen der wasserfreien Glukose zu erhalten, ist $[\alpha]_D$ mit 1,1 zu multipliciren (TOLLENS, *B.* 9, 487 u. 1531). — Eine Lösung mit 18,621 g wasserfreier Glukose hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 52,85°$ (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 258). Das Drehungsvermögen ändert sich nur wenig in höherer Temperatur. — Krystallisirter Traubenzucker verliert das Krystallwasser unter 100° unter Schmelzung und ist bei 110° wasserfrei. Wasserfreie Glukose schmilzt bei 146° (SCHMIDT, *A.* 119, 94). Oberhalb 170° verliert die Glukose Wasser und geht in Glukosan $C_6H_{10}O_5$ und dann in braun gefärbten Caramel über. Bei der trocknen Destillation entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker.

Löslichkeit der Glukose (ANTHON, *J.* 1860, 507). 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 81,68 Thle. wasserfreie Glukose.

100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. =	0,837	0,880	0,910	0,950
lösen bei 17,5°	1,94	8,10	16,0	32,5
„ „ Siedehitze	21,7	136,7		

Thle wasserfreier Glukose.

Spec. Gew. der gesättigten wässrigen Glukoselösung bei 15° = 1,206 (ANTHON, Wagner's Jahresb. 1859, 359). — Spec. Gew. der wässrigen Glukoselösungen bei 15°:

100 Thle. Lösung halten Thle. wasserfreie Glukose:	5	10	15	20	25
Spec. Gew. =	1,0200	1,0406	1,0616	1,0831	[illegible]

(POHL, Gmelin. Hndb. 7, 757).

Glukose wird leicht oxydirt; sie reducirt Gold-, Silber-, Wismuth- und alkalische Kupferoxydlösungen. In letzterem Falle entstehen hauptsächlich Tartronsäure $C_3H_4O_5$ und ein Gummi (Dextrin?), daneben aber noch Ameisensäure, Essigsäure u. a. Säuren (REICHARDT, *A.* 127, 147; CLAUS, *A.* 147, 114; *J. pr.* [2] 4, 63; FELSKO, *A.* 149, 356). — Aus ammoniakalischer Silberlösung wird das Silber als Spiegel ausgeschieden (Versilberung von Glas). — Entzündet sich beim Zusammenreiben mit 6 Thln. Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *A.* 34, 88). Zerfällt beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser völlig in CO_2 und Ameisensäure (STÜRENBURG, *A.* 29, 291). — Beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure treten Ameisensäure (HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 44), Aldehyd und Akrolein (?) auf (LIEBIG, *A.* 113, 16). — Wird, bei Gegenwart von Soda, durch Ozon vollständig oxydirt zu CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 125, 211). Bei der Elektrolyse einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung von Glukose entstehen Ameisensäure, Zuckersäure und Trioxymethylen (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 321). — Giebt mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, eine Verbindung. Beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure entstehen Zuckersäure und Oxalsäure. — Leitet man in eine wässrige Glukoselösung Chlor und setzt dann Silberoxyd hinzu, so entsteht Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$. Mit Ag_2O allein entsteht Glykolsäure. — Wasserfreie Glukose löst sich in ($1^1/_2$ Thle.) kalter Schwefelsäure unter Bildung von Glukoseschwefelsäure (PELIGOT, *A.* 30, 79). Verkohlt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure, wobei CO und CO_2 entweichen. Bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen dunkel gefärbte Huminsubstanzen (MALAGUTI, *A.* 17, 61), aber keine Levulinsäure oder Ameisensäure (TOLLENS, GROTE, *B.* 7, 1379). — Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Glukose in absolutem Alkohol entsteht Diglukose $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Glukose bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder mit Baryt. In letzterem Falle entstehen Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ und Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (REICHARDT, *J.* 1870, 843). Beim Erhitzen mit Barythydrat im Rohr auf 240° werden Essig-, Ameisen- und Oxalsäure gebildet, sowie in kleiner Menge Brenzkatechin und Protokatechusäure (GAUTIER, *Bl.* 31, 530). — Entwickelt beim Destilliren mit Kalkhydrat Phoron und Metaceton (LIÈS, *A.* 100, 353). Beim Kochen mit Kalkhydrat und Wasser entsteht Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. — Glukose absorbirt bei 100° lebhaft Ammoniakgas, giebt dabei Wasser ab und bildet eine braune stickstoffhaltige Verbindung (THÉNARD, *J.* 1861, 909).

— Bei Gegenwart von Glukose werden Eisenoxyd, Kupferoxyd u. a. Metalloxyde nicht durch Alkalien gefällt. 1 Mol. Glukose vermag 5 At. Kupfer in Lösung zu halten (Salkowski, *A.* 189, 28). — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Glukoselösungen entstehen: Mannit, Weingeist, Isopropylalkohol, Hexylalkohol und Milchsäure (Bouchardat, *A. ch.* [4] 27, 88). Die Milchsäure wird durch die Wirkung des Alkalis hervorgebracht, denn nach Hoppe (*B.* 4, 346) erhält man Milchsäure, neben wenig Brenzkatechin, Ameisensäure u. a. beim Erhitzen von 500 g Glukose mit $^1/_2$ Liter Natronlauge (gleiche Vol. Lauge vom spec. Gew. = 1,34 und Wasser) auf 96°. — Glukose verbindet sich unter Wasseraustritt mit Anilin. — Wird durch Hefe in Alkoholgährung versetzt. Hierbei zerfällt die Hauptmenge der Glukose in CO_2 und Alkohol. $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Daneben entstehen Fuselöl (Isoamylalkohol und Homologe), Bernsteinsäure und Glycerin (Pasteur, *A. ch.* [3] 58, 323). In Gegenwart von faulem Käse und einer Base (Kreide, Zinkweifs, Eisenfeile), welche die freiwerdende Säure abstumpft, unterliegt Glukose der Milchsäuregährung, die schliefslich in Buttersäuregährung übergeht.

Nachweis und Bestimmung der Glukose. 1. Mit Kupferoxyd. 1 Mol. wasserfreier Glukose reducirt, in 1proc. Lösung, 5,26 At. Kupferoxyd aus unverdünnter Fehling'scher Lösung und 5,055 At. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter Fehling'scher Lösung (Soxhlet, *J. pr.* [2] 21, 255). Um daher zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, muss stets möglichst die gleiche Concentration eingehalten werden. Die Lösung der Glukose sei eine einprocentige. In einer Schale mischt man gleiche Volume Kupfervitriollösung (= 35,244 g Kupfer in 2 Litern) und frisch bereitete, alkalische Seignettesalzlösung (173 g Salz, 400 ccm Wasser, 100 ccm Natronlauge, enthaltend 516 g NaOH im Liter) erhitzt zum Kochen, giefst 50 ccm Glukoselösung hinzu, kocht 2 Min. lang und filtrirt durch ein grofses Faltenfilter. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und mit Blutlaugensalz auf Kupfer geprüft. Der Versuch wird nun so oft, in immer engeren Grenzen, wiederholt, bis bei einem Versuche ein kupferfreies, bei dem anderen ein eben noch kupferhaltiges Filtrat resultirt (Soxhlet, *J. pr.* [2] 21, 254). — Nach Allihn (*J. pr.* [2] 22, 55). Man bereitet eine Kupferlösung mit 34,6 g Kupfervitriol in 500 ccm und eine Weinsäurelösung durch Auflösen von 173 g Seignettesalz, 125 g KOH und Wasser bis zu 500 ccm. Je 30 ccm Kupferlösung und Weinsäurelösung werden gemischt, mit 60 ccm Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und 25 ccm der (höchstens einprocentigen) Zuckerlösung zugesetzt. Man kocht auf, filtrirt das Kupferoxydul auf einem Asbestfilter, glüht es im Wasserstoffstrome und wägt das Kupfer. Beträgt die gefundene Kupfermenge x mmg, so ist das Gewicht der Glukose $Y = -2,5647 + 2,0522x - 0,000\ 7576x^2$.

2. Mit Quecksilbersalzen. Eine mit Natronlauge versetzte Cyanquecksilberlösung wird beim Kochen mit Glukose zu metallischem Quecksiber reducirt. 1 Thl. wasserfreie Glukose reducirt 4 Thle. Cyanquecksilber (Knapp, *A.* 154, 252). Statt Cyanquecksilber wendet man besser Jodquecksilber an. 18 g Jodquecksilber HgJ_2 werden in 25 g Jodkalium und Wasser gelöst, 80 g Aetzkali hinzugegeben und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 40 ccm dieser Lösung (= 0,1342 g Glukose; Sachsse, *J.* 1877, 1087) erhitzt man in einer Schale zum Kochen und lässt aus einer Bürette die Glukoselösung zutropfen bis alles Quecksilber reducirt ist. Um Letzteres zu erkennen, bringt man von Zeit zu Zeit 1 Tropfen der Lösung zu einer Lösung von Zinnsalz $SnCl_2$ in Natronlauge. So lange noch gelöstes Quecksilbersalz vorhanden ist, entsteht ein schwarzer oder brauner Niederschlag (Sachsse, *Fr.* 16, 121). — Soxhlet (*J. pr.* [2] 21, 300) ermittelte die Bedingungen, unter welchen die Titration mit Quecksilberlösung zuverlässige Resultate liefert. — Hager, (*Fr.* 17, 381) empfiehlt, eine mit NaCl versetzte Lösung von Quecksilberoxydacetat mit Glukose zu kochen und den Niederschlag von Calomel zu wägen. 2 Mol. Glukose reduciren 9 Mol. Quecksilberoxyd, oder 1 g Glukose reducirt 5,4 g HgO und liefert 5,88 g Hg_2Cl_2.

3. Mit Wismuthoxyd. Kocht man Glukose mit Sodalösung und setzt etwas basisches Wismuthnitrat hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von schwarzem Wismuth (Böttger, *J.* 1857, 609). Da Harnsäure und Kreatinin die Wismuthlösung nicht reduciren, wohl aber eine alkalische Kupferlösung, so ist die Böttger'sche Reaktion besonders geeignet zum Nachweise von Glukose im Harn. Nur hat man die Gegenwart von Albuminaten u. a. Körpern zu berücksichtigen, welche beim Kochen mit Wismuthlösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth erzeugen können. Man bereitet sich daher eine Lösung von frisch gefälltem basischen Wismuthnitrat in heifser Jodkaliumlösung, unter Zusatz von etwas Salzsäure. Der zu untersuchende Harn wird mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssiger Wismuthlösung versetzt, wodurch alle Albuminate ausgefällt werden. Man filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Kali und erhitzt zum Kochen, ohne das gefällte Wismuthoxyd abzufiltriren (Bruecke, *Fr* [illegible] 101).

4. Erwärmt man eine mit etwas Natron versetzte Gluk[illegible] ?f 90°, giebt ein Paar

Tropfen Pikrinsäurelösung (1:250) hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht eine rothe Färbung (Bildung von Pikraminsäure) (BRAUN, *Fr.* 4, 187). Levulose und Milchzucker geben die gleiche Reaktion, nicht aber Rohrzucker und Mannit.

Eine durch Soda schwach alkalisch gemachte Indigolösung wird beim Kochen mit Glukose entfärbt (MULDER). Die Reaktion ist weniger empfindlich, als jene mit FEHLING'scher Lösung (NEUBAUER, *Fr.* 1, 378).

5. Eine alkalische (intensiv grüngelb gefärbte) Lösung von rothem Blutlaugensalz wird beim Kochen mit Glukose entfärbt, weil sich gelbes Blutlaugensalz bildet (GENTELE, *J.* 1859, 698; STAHLSCHMIDT, *B.* 1, 141).

6. Gehalt der Früchte an Glukose. In den nachfolgenden Tabellen ist die Gesammtmenge des (Kupferoxyd reducirenden) Zuckers angegeben. Dieselbe drückt daher den Gehalt der Früchte an Invertzucker (Glukose und Levulose) aus.

1. FRESENIUS, *A.* 101, 219. Die freie Säure ist als Aepfelsäure berechnet.
2. BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233.

Gehalt des getrockneten Obstes an Zucker, Wasser und Säure: SESTINI, *J.* 1867, 764.
100 Thle. Früchte enthalten:

	Invertzucker		Rohrzucker.	Säure.	
	FRESENIUS	BUIGNET	BUIGNET	FRESENIUS	BUIGNET
Pfirsiche	1,57	1,07	0,92	0,67	0,783%
Aprikosen	1,80	2,74	6,04	1,09	1,864
Pflaumen	2,12	—	—	1,30	—
Reineclauden	3,12	4,33	1,23	0,91	1,208
Mirabellen	3,58	3,43	5,24	0,58	1,288
Himbeeren	4,00	5,22	2,01	1,48	1,380
Brombeeren	4,44	—	—	1,19	—
Erdbeeren	5,73	5,86	0	1,31	0,750
Heidelbeeren	5,78	—	—	1,34	—
Johannisbeeren (weifs und roth)	6,10	6,40	0	2,04	1,574
Zwetschen	6,26	—	—	0,89	—
Stachelbeeren	7,15	—	—	1,45	—
Rothbirnen	7,45	7,16	0,68	0,07	0,287
Aepfel (Reinette)	8,37	5,82	0,43	0,75	0,253
Sauerkirschen	8,77	—	—	1,28	—
Maulbeeren	9,19	—	—	1,86	—
Süfskirschen	10,79	8,25	0	0,62	0,606
Trauben (Rheingau)	14,93	—	—	0,74	—
„ (v. Fontainebleau)	—	9,42	0	—	0,558
„ (Gewächshaus)	—	17,26	—	—	0,345
Ananas	—	1,98	11,33	—	0,547
Citronen	—	1,06	0,41	—	4,706
Orangen	—	4,36	4,22	—	0,448

Bestimmungen von Zucker und Säure in 43 verschiedenen Aepfelsorten: TRUELLE, *Bl.* 27, 401.

Anwendung der Glukose. Hauptsächlich zur Weinbereitung. — Gallisiren. Ein saurer Traubenmost wird durch Verdünnen mit Wasser auf den normalen Säuregehalt gebracht und dann Glukose zugegeben. — Petiotisiren. Die Trester werden mit Glukoselösung übergossen und der Gährung überlassen. — Als Ersatz von Malz in der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei, als Ersatz von Honig in der Zuckerbäckerei, zur Fabrikation von Zuckercouleur (Braunfärben des Cognacs, Rums, der Liqueure, Essigsäure u. s. w.).

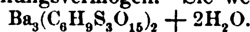
Verbindung der Glukose. Natriumglukosat $C_6H_{11}O_6.Na$. *Darstellung.* Beim Fällen einer Lösung von Glukose in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 10, 1871). — Aeufserst hygroskopisches Pulver. Verliert bereits unter 100° 2 Mol. Wasser und hinterlässt braunes, amorphes $C_6H_7O_4.Na$. — $2C_6H_{12}O_6.NaCl + H_2O$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von (1 Mol.) NaCl und (2 Mol.) Glukose (CALLOUD; BRUNNER, *A.* 14 316; 31, 195; ERDMANN, LEHMANN, *A.* 28, 334; 30, 73; PELIGOT, *A.* 30, 72). Beim Verdunsten von diabetischem Harn. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grofsen Krystallen des rhombischen (PASTEUR, *J.* 1850, 534; *J.* 1856, 641), des hexagonalen Systems (KOBELL, *J. pr.* 28, 489; *J.* 1856, 642; SCHABUS, *J.* 1854, 620). Spec. Gew. = 1,56—1,58 (HUNT, *J.* 1855, 672), = 1,55 — 1,59 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17). — 1 Thl. löst sich in 0,66 Thln. Wasser von 20°; Kochsalz vermindert die Löslichkeit in Wasser (ANTHON, *J.* 1862, 472). — $C_6H_{12}O_6.NaCl + \frac{1}{2}H_2O$. Bei langsamem Verdunsten eines mit NaCl gesättigten, dia-

betischen Harns erhielt STÄDELER (*J.* 1854, 621) verschiedene Doppelsalze, am meisten die Verbindung aus gleichen Molekülen. Doch scheint auch eine Verbindung $C_6H_{12}O_6.2NaCl$ zu existiren. — $2C_6H_{12}O_6.NaBr$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 129, 286). — $C_6H_{12}O_6.NaBr$. *Bildung.* Beim Zersetzen von Natriumglukosat mit alkoholischer Bromlösung (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 10, 872). — Blättrige Krystalle. — $C_6H_{12}O_6.CaO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von Aetzkalk in Glukose mit Alkohol (SOUBEIRAN, Gmelin, Handbuch, 7. 761). — $4C_6H_{12}O_6.3BaO$. *Darstellung.* Wie die Kalkverbindung (PELIGOT, *A.* 30, 73; SOUBEIRAN); — $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$. In Wasser leicht lösliches Pulver. (MAYER, *A.* 83, 138). — $C_6H_8O_6.Pb_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Glukose mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (SOUBEIRAN). Ist $(C_6H_{11}O_6)_2Pb.2PbO$ zusammengesetzt (PELIGOT, *A.* 30, 73; STEIN, *A.* 30, 84). — $C_6H_{12}O_6.5CuO$. Mengt man ein Gemisch von 10 Mol. Glukose, 5 Mol. Kupfersulfat und 10 Mol. NaOH, so entsteht ein Niederschlag, der alles Kupfer und alle Glukose der Lösung enthält. Der Niederschlag löst sich in Natronlauge und scheidet beim Erwärmen alles Kupfer als Cu_2O aus (SALKOWSKY, *Fr.* 12, 98). — $C_6H_{12}O_6.4CuO$ (SALKOWSKY, *H.* 3, 79). — $C_6H_6Cu_3O_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst 2 Thle. Glukose und 6 Thle. Aetzkali in Wasser, fügt Kupferacetat hinzu, so lange der Niederschlag sich löst, filtrirt und fällt das Filtrat mit 200 g starken Alkohol (FILETI, *B.* 8, 441). — Blaue Flocken, löslich in Wasser und Alkalien.

Nitroglukose. *Bildung.* Beim Behandeln von Glukose mit Salpeterschwefelsäure (LEA, Z. 1868, 532). — Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Aetheralkohol.

Glukoseschwefelsäure $(C_6H_{12}O_6)_4.SO_3$ (?). *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. wasserfreier Glukose in $1^1/_2$ Thln. kaltem Vitriolöl (PELIGOT, *A.* 30, 79). — Sehr unbeständig, zerfällt beim Erwärmen leicht in Glukose und Schwefelsäure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich. — $(C_6H_{12}O_6)_4.SO_3.4PbO$. (?). *Bildung.* Beim Fällen der Lösung eines löslichen Salzes mit Bleiessig.

Glukosetrischwefelsäure $C_6H_{12}S_3O_{15} = C_6H_9O_3(HSO_4)_3$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer wässrigen Lösung von Glukosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 26). — Die Salze gleichen ganz denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres Drehungsvermögen. Sie werden von Chamäleonlösung nur langsam oxydirt.


$Ba_3(C_6H_9S_3O_{15})_2 + 2H_2O$.

Glukosetetraschwefelsäure $C_6H_{12}S_4O_{18} = C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$ scheidet sich bei einigem Stehen einer Lösung von Glukose, Dextrin, Stärke, Cellulose oder Milchzucker in Schwefelsäurechlorid $OH.SO_2Cl$ aus (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 18). — Dieses Chlorid bildet viereckige Prismen. Es ist stark rechtsdrehend, sehr zerfliefslich und löst sich unter Wärmeentwickelung und Abscheidungen von HCl und H_2SO_4 in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser wird Glukose regenerirt. — Behandelt man das Chlorid mit kaltem Wasser, so entsteht die sehr unbeständige Glukosetetraschwefelsäure, deren Salze amorph, in Wasser äufserst leicht und in Alkohol unlöslich sind.

Glukosephosphorsäure $C_6H_{12}O_6.HPO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Helicin (AMATO, *B.* 4, 413). — $Na_2.C_6H_{11}PO_9$. Sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Pb_2.C_6H_9PO_9$; — $PbO.(C_6H_{11}PO_9)_2$.

Aethylglukose $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8(C_2H_5)_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Bromäthyl und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 103). — Flüssig, fast unlöslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Weingeist.

Glukosediacetat $C_{10}H_{16}O_8 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glukose mit Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204)). Das in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt (s. Triacetat) ist Diacetat. — Hellgelb, amorph. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_9 = C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Glukose mit $2^1/_2$ Thln. Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das Produkt wird im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Hierbei löst sich nur das Triacetat. — Amorph, bitter schmeckend. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol. Giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160° eine feste, amorphe Masse von Oktacetyldiglukose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ (S. 581).

Hexacetat $C_{18}H_{22}O_{11} = C_6H_4(C_2H_3O)_6O_5$. [Ist wohl eher als Pentacetat $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$ zu betrachten]. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen von Rohrzucker oder entwässerter Glukose mit Eisessig auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98). — Flüssig; löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aeufserst bitter schmeckend. Reducirt FEHLING'sche

Lösung. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder mit alkoholischer Salzsäure in Essigsäure und Glukose.

Acetochlorhydrose $C_{14}H_{19}ClO_9 = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von (1 Mol.) wasserfreier Glukose mit (5 Mol.) Chloracetyl. Das Produkt wird in $CHCl_3$ aufgenommen, die Lösung mit Soda geschüttelt und dann verdampft (COLLEY, *Z.* 1870, 250). — Halbflüssig. Krystallisirt zuweilen. Bitter schmeckend. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, wenig löslich in CS_2, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Destillirt im Vacuum theilweise unzersetzt. Rechtsdrehend. Giebt an alkoholische Silberlösung alles Chlor ab. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser, Glukose.

Acetonitrose $C_{14}H_{19}NO_{12} = C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Acetochlorhydrose in 15—20 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung nach mehreren Stunden mit Eiswasser (COLLEY, *J.* 1873, 833). — Schiefe Prismen oder grofse, rhombische Tafeln (aus Aether und Alkohol). Spec. Gew. = 1,3478 bei 18°. Schmelzp.: 145°. Rechtsdrehend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Dibutyrat $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Glukose oder Rohrzucker und Buttersäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 96). — Sehr bittere Flüssigkeit. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Distearat $C_{42}H_{78}O_7 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus wasserfreier Glukose und Stearinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Wachsartig. Löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Glukosan $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glukose auf 170° (GÉLIS, *J.* 1860, 510). — Farblos. Kaum süfs schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol (*J.* 1862, 472). Nicht gährungsfähig. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Glukose über.

Anhang:

Phlorose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Zerlegung von Phloridzin mit verdünnter Schwefelsäure (HESSE, *A.* 176, 114; 192, 173). Wurde früher für Glukose gehalten (STAS, *A.* 30, 200). — Krystallisirt und verhält sich im Allgemeinen ganz wie Glukose, zeigt nur ein geringeres ($^5/_6$) Drehungsvermögen, und gelingt es nicht, ein krystallisirtes Anhydrid darzustellen.

Der bei der Spaltung von „Glukosiden" erhaltene Zucker wurde meist mit Glukose identificirt. In einigen Fällen scheinen aber blos isomere Modifikationen erhalten worden zu sein. So ist die Glukose aus Aesculin $C_6H_{12}O_6 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°) zusammengesetzt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Aus Robinin erhielten ZWENGER und DRONKE (*A. Spl.* 1, 270) einen amorphen, nicht gährungsfähigen, aber CuO reducirenden Zucker $C_6H_{12}O_6$. — Ganz ebenso verhält sich der Zucker aus Rutin (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 145).

2. Levulose (Fruchtzucker). *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in Früchten, stets neben Glukose und zuweilen neben Rohrzucker. Im Honig. — *Bildung.* Rohrzucker zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in ein äquivalentes Gemisch von Glukose und Levulose (DUBRUNFAUT, *J.* 1847/48, 792; 1849, 464). Man kann daher annehmen, dass in den Früchten der Rohrzucker die Muttersubstanz ist, aus welcher Glukose und Levulose entstehen. Der primitiv gebildete Rohrzucker würde beim Reifen der Früchte in Glukose und Levulose zerfallen (BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233). Allein in den Orangen (mit saurem Safte) nimmt die Menge des Rohrzuckers beim Reifen zu und jene des Invertzuckers ab (BERTHELOT, BUIGNET, *J.* 1860, 539). Die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker in den Früchten ist jedenfalls unabhängig von dem Säuregehalte der Früchte: in den Trauben, mit geringem Säuregehalt, überwiegt der Invertzucker, und selbst in der sauersten Frucht, der Citrone, besteht $^1/_4$ des Gesammtzuckers aus Rohrzucker (BUIGNET). — Levulose entsteht, neben einer inaktiven Zuckerart, beim Behandeln von Sinistrin $C_6H_{10}O_5$ mit verdünnter Schwefelsäure. — Inulin $C_6H_{10}O_5$ wird von verdünnter Schwefelsäure vollständig in Levulose übergeführt (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673). — *Darstellung.* Zur Darstellung der Levulose und Trennung von der Glukose benutzt man die Fähigkeit der Levulose, mit Kalk eine unlösliche Verbindung zu bilden. Man löst 10 Thle. Invertzucker in 100 Thln. Wasser und setzt allmählich unter Eiskühlung 6 Thle. gepulvertes Kalkhydrat hinzu. Den ausgeschiedenen Niederschlag presst man ab und zerlegt ihn durch CO_2 (Schwefelsäure oder Oxalsäure) (DUBRUNFAUT, *Bl.* 13, 350). — Darstellung nach GIRARD: *Bl.* 33, 154. — Der aus Rohrzucker bereitete Invertzucker, und ebenso Honig, bleiben beim Aufbewahren im Dunkeln sehr lange flüssig, am Lichte erfolgt aber rasch die Ausscheidung von Glukose, und zwar um so schneller, je intensiver das Licht ist (SCHEIBLER, *J.* 1863, 574).

Syrup schmeckt ebenso süfs wie Rohrzucker. Stark linksdrehend; das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur rasch ab (DUBRUNFAUT, *C. r.* 42, 901). — In Alkohol leichter löslich als Glukose. — Geht beim Erhitzen auf 170° in Levulosan $C_6H_{10}O_5$ über. — Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Traubensäure, aber keine Weinsäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd entsteht Glykolsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 130). — Wird von Natriumamalgam in Mannit übergeführt. — Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Levulinsäure $C_5H_8O_3$ und beim Kochen mit Kalk und Wasser viel Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ gebildet.

Indirekte Bestimmung der Levulose neben Glukose. Man bestimmt den Gesammtzuckergehalt mit FEHLING'scher Lösung und beobachtet hierauf das optische Drehungsvermögen des Gemenges. Für gelbes Licht (und bei 14°) ist das Drehungsvermögen der Glukose = + 53,1° und jenes der Levulose = — 100° (NEUBAUER, *B.* 10, 827; Tabellen zur Berechnung daselbst.)

Verbindungen der Levulose $C_6H_{11}O_6.Na$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Levuloselösung mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 46). — Zerfliefslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $C_6H_{12}O_6.3CaO$ (DUBRUNFAUT, *J.* 1849, 464). Nadelförmige Prismen. Wasser löst davon weniger als 0,003. Leicht zersetzbar durch heifses Wasser (DUBRUNFAUT, *J.* 1869, 745).

Levulosan $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, bei raschem Erhitzen von Rohrzucker auf 160°. $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (GÉLIS, *J.* 1859, 547). — Löst man das geschmolzene Produkt in Wasser, so wird durch Hefe nur die Glukose in Gährung versetzt und das Levulosan bleibt unverändert zurück. — Syrup, schwach rechtsdrehend. Geht beim Kochen mit Wasser, rascher mit verdünnten Säuren, in Levulose über.

Levulosetetraschwefelsäure $C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Beim Lösen von Inulin in Schwefelsäurechlorid SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 27). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in H_2SO_4 und Levulose.

3. Arabinose (Galaktose) $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, bei einstündigem Kochen von Milchzucker mit einem Gemisch von 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 2 Vol. Wasser (FUDAKOWSKY, *Ж.* 8, 68; *B.* 9, 42; *B.* 11, 1069). Beim Kochen von linksdrehendem arabischen Gummi mit verd. Schwefelsäure, neben einer organischen Säure (SCHEIBLER, *B.* 1, 58, 108; 6, 612; MARTIN, *Sachsse,* Phytochemische Untersuchungen [1880] S. 76; KILIANI, *B.* 13, 2304). — *Darstellung.* Aus Milchzucker. Man kocht Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt die Flüssigkeit mit $CaCO_3$ und verdunstet. Erst krystallisirt Galaktose, deren Abscheidung man durch Zusatz von Alkohol befördert. Zur Trennung der Laktose von Glukose benutzt man die gröfsere Löslichkeit der Glukose in absolutem Alkohol (FUDAKOWSKY; vrgl. SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 269). — Aus Gummi arabicum. Man kocht 18 Stunden lang 1 Thl. reines arabisches Gummi mit 8 Thln. 2procentiger Schwefelsäure, neutralisirt die Flüssigkeit mit $BaCO_3$, verdampft bis zum Syrup und fügt das 3fache Vol. Alkohol (90%) hinzu. Hierdurch fällt ein organisches Baryumsalz aus, das man abfiltrirt. Das Filtrat wird zum Syrup verdunstet, den man über Schwefelsäure stellt (KILIANI).

Grofse rhombische Prismen. Schmelzp.: 130° (MARTIN); 160° (SCH.); 142—144° (FUDAKOWSKY). Leicht löslich in heifsem Wasser, vielweniger in kaltem. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Weniger süfs als Rohrzucker. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Erden. — Reducirt in 1procentiger Lösung 4,9 At. CuO aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung und 4,7 At. CuO aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET). — Rechtsdrehend. Für eine wässrige Lösung, die p Gewichtsprocente Galaktose enthält, ist bei t° $[\alpha]_D = 83,883 + 0,0785\,p - 0,209.\,t$ (MEISSL, *J. pr.* [2] 22, 100). — Gährt nicht mit Hefe. — Wird von Ag_2O zu Glykolsäure, Oxalsäure und Laktonsäure oxydirt; von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Schleimsäure (KILIANI). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Dulcit (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 79). Verhält sich gegen Silber-, Wismuth- und Indigolösung ganz wie Glukose. — Verbindet sich mit Kochsalz. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung nur unvollständig gefällt. Kann aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol (von 90%) durch alkoholisches Kali völlig ausgefällt werden. Spec. Gew. der wässrigen Lösungen: MEISSL.

$2(C_6H_{11}O_6)_2Ba.BaO$. Wird durch Fällen einer Lösung von Galaktose in verdünntem Holzgeist mit alkoholischer Barytlösung erhalten. Amorph.

Arabinosetetraschwefelsäure $C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung* Entsteht, neben Glukosetetraschwefelsäure, beim Lösen von Milchzucker in Schwefelsäurechlorid SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 29).

Pentacetat $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$. *Bildung.* Bei 2 [illegible]

1 Thle. Galaktose mit 6—8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160°. — Gummiartig. Erweicht bei 62° und schmilzt bei 66—67°.

4. Cerasinose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Ist das erste Umwandlungsprodukt der Arabinsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ aus Kirschgummi (MARTIN, *Sachsse*, Phytochemische Untersuchungen. Leipzig 1880 S. 78). — Krystalle. Erweicht und bräunt sich schon unter 100°. Aeufserst hygroskopisch. 100 Thle. Cerasinose reduciren 200 Thle. CuO (100 Thle. Arabinose reduciren 225 Thle. CuO). $[\alpha]_D = +89,09°$. Die feste Cerasinose geht bei längerem Aufbewahren ($1\frac{1}{2}$ Jahre) vollständig in Arabinose über. Dieselbe Umwandlung erfolgt schon in 2 Stunden beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 100°.

5. Sorbin $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Bei der Gährung von Vogelbeerensaft (Sorbus aucuparia) (PELOUZE, *A.* 83, 47). Ist im Safte reifer Vogelbeeren nicht enthalten (BYSCHL, *J.* 1854, 664). Wird die im Safte enthaltene Aepfelsäure vor der Gährung entfernt, so erhält man nachher kein Sorbin (DELFFS, *J.* 1871, 799). DELFFS betrachtet daher Aepfelsäure als die Muttersubstanz des Sorbins. Nun ist aber im Vogelbeersafte eine andere Zuckerart aufgefunden worden, der Sorbit $C_6H_{14}O_6$, der sich vom Sorbin um 2 Atome Wasserstoff unterscheidet, also ebenso wie der Mannit von der Glukose. Vielleicht ist daher Sorbit die Stammsubstanz des Sorbins. — *Darstellung.* Der im September gesammelte Vogelbeersaft bleibt 13—14 Monate hindurch in Schüsseln sich selbst überlassen. Dann filtrirt man und verdunstet das Filtrat bis zum dicken Syrup (PELOUZE).

Rhombische Krystalle. Schmeckt so süfs wie Rohrzucker. Spec. Gew. = 1,654 bei 15°. Löslich in $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Linksdrehend. Gährt nicht mit Hefe. Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — Bei der Gährung mit faulem Käse und Kreide entstehen Alkohol, Milchsäure und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 350). — Von Salpetersäure wird Sorbin zu Oxalsäure (PELOUZE), Weinsäure und Traubensäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) oxydirt. — Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd wird Glykolsäure gebildet (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 129). Verbindet sich mit Kochsalz. — Wird von Bleiessig nicht gefällt, wohl aber nach dem Zusatz von Ammoniak.

Erhitzt man Sorbin einige Zeit auf 150—180°, so bleibt ein dunkelrother Rückstand von **Sorbinsäure** $C_{32}H_{36}O_{15}$ (?). Die Säure ist amorph, dunkelroth, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Letztere Lösungen geben mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge z. B. $C_{32}H_{36}O_{15}.3PbO$.

6. Eucalyn $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, beim Kochen von Melitose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mit verdünnter Schwefelsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 72). — Syrup. schwach süfs. Rechtsdrehend. Gährt nicht mit Hefe (Unterschied und Trennung von Glukose). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Bräunt sich mit Alkalien. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Schwefelsäure nicht verändert.

7. Inosit (Phaseomannit) $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Muskelfleische (SCHERER, *A.* 73, 322), namentlich im Herzmuskel (SOKOLOW, *A.* 81, 375), in der Lunge, den Nieren, der Leber und Milz des Ochsen (CLOËTTA, *A.* 99, 289); im Ochsengehirn (10 g aus 50 Pfund Gehirn) (MÜLLER, *A.* 103, 140); im Menschenharn bei Morbus Brightii (CLOËTTA) und im Harn Gesunder bei übermäfsiger Wasserzufuhr (KÜLZ, *Fr.* 16, 135). — In den grünen Schnittbohnen (unreife Früchte von Phaseolus vulgaris) (VOHL, *A.* 99, 125); in den grünen Schoten und unreifen Samen der Gartenerbse, in den unreifen Früchten der Linse und Acacie, in den Sprossen der Kartoffeln, in dem grünen Kraut und den unreifen Beeren des Spargels u. s. w. (MARMÉ, *A.* 129, 222). In den Blättern von Fraxinus excelsior (GINTL, *J.* 1868, 800; 50 Pfund Blätter liefern 10 g Inosit); im Traubensafte (HILGER, *A.* 160, 334); im jungen Weinlaub, aber nicht in den während des Herbstes gesammelten Blättern (NEUBAUER, *Fr.* 12, 45); in den Walnussblättern (TANRET, VILLIERS, *Bl.* 29, 74). — *Darstellung.* Aus Fleisch. Man erschöpft Herzmuskel, Ochsenlunge u. s. w. mit Wasser, setzt etwas Essigsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Bleizucker, filtrirt und fällt nun den Inosit durch Bleiessig aus. Der Niederschlag wird unter Wasser mit H_2S zerlegt, die wässrige Lösung concentrirt und mit Alkohol versetzt (CLOËTTA). — Aus Bohnen, Traubensaft u. s. w. Man neutralisirt den wässrigen Auszug mit Baryt, fällt mit Bleizucker und das Filtrat davon mit Bleiessig. — Die conc. wässrige Lösung versetzt man mit einem Gemisch von 10 Thln. Alkohol und 1 Thle. Aether (HILGER).

Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1868, 800). Verwittert an der Luft. Spec. Gew. = 1,535 (TANRET, VILLIERS, *Bl.* 31, 138). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmilzt bei 150—160° (VOHL), bei 210° (SCHERER). Optisch-inaktiv. — Löslich in 6,5 Thln.

Wasser von 24° (Cloëtta). 100 Thle. der gesättigten wässrigen Lösung halten bei 19° 14,29 Thle. krystallisirten Inosit (Spec. Gew. dieser Lösung = 1,0548) (Vohl, *A.* 105, 330). Spec. Gew. der gesättigten wässrigen Lösung bei 10,5° = 1,028; dieselbe hält 6,35% wasserfreien Inosit (Gintl). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmeckt süfs. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung; bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien; wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht verändert. — Gährt nicht mit Hefe. Mit faulem Käse oder Fleisch und Kreide in Berührung, geht es aber in Buttersäure und gewöhnliche Milchsäure über (Scherer; Hilger; Vohl, *B.* 9, 984). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig erfolgt aber die Ausscheidung einer durchsichtigen Gallerte, die nach wenigen Augenblicken kleisterartig wird und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum der Formel $2C_6H_{12}O_6.5PbO$ (?) entspricht (Cloëtta).

Reaktionen auf Inosit. Man verdampft ein Gemisch von Inosit und Salpetersäure auf dem Platinbleche fast bis zur Trockne, übergiefst den Rückstand mit NH_3 und etwas $CaCl_2$ und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockne. Es hinterbleibt ein rosenrother Fleck (Scherer, *A.* 81, 375). — Man verdunstet eine (wässrige) Inositlösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt einen Tropfen Quecksilbernitratlösung (wie sie bei der Liebig'schen Harnstofftitrirung benutzt wird) hinzu. Es entsteht ein gelber Niederschlag, den man auf der Schalenwand ausbreitet, und der bei weiterem vorsichtigen Erwärmen roth wird. Beim Erkalten verschwindet die Färbung, kehrt aber bei gelindem Erwärmen wieder. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit (z. B. Harn) Albuminate, so sind diese zunächst durch Essigsäure auszufällen, dann schlägt man den Inosit durch Bleiessig nieder (Gallois, *Fr.* 4, 264).

Hexanitrat $C_6H_6(NO_3)_6$. *Darstellung.* Man trägt wasserfreien Inosit in gut gekühlte Salpetersäure (Monohydrat) oder in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure ein und fällt hierauf mit Wasser. Den Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol und erhält zunächst Krystalle des Hexanitrates, während das Trinitrat gelöst bleibt (Vohl, *A.* 101, 55; *B.* 7, 106). — Rhombische Tafeln und Säulen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Explodirt heftig unter dem Hammer. Wird von Kalilauge schon in der Kälte unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Trinitrat $C_6H_9(NO_2)_3O_6$. *Bildung.* Siehe Hexanitrat. — Nadeln.

8. Scyllit $C_6H_{12}O_6$. *Vorkommen.* In den Organen der Plagiostomen; am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hays, aufserdem in der Leber dieser Thiere u. s. w. (Staedeler, Frerichs, *J.* 1858, 550). — *Darstellung.* Wie bei Inosit. — Monokline Prismen. Wasserfrei. Schmeckt schwach süfslich. Wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt. In Wasser schwerer löslich als Inosit, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird durch Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht Fehling'sche Lösung. — Giebt nicht die Inositreaktion mit HNO_3, NH_3 und $CaCl_2$.

9. Dambose $C_6H_{12}O_6$. *Vorkommen.* Als Monomethyläther im Borneo-Kautschuk und als Dimethyläther im Gabon-Kautschuk (Girard, *Z.* 1869, 66). — *Darstellung.* Man erhitzt Dambonit mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° und fällt die gebildete Dambose durch Alkohol von 95%. — Sechsseitige Prismen. Schmilzt bei 212° (Girard, *J.* 1873, 834). Inaktiv. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr beständig. Wird bei 230° nicht verändert. Brom wirkt bei 160° nicht ein. Löst sich unverändert in rauchender Salpetersäure; beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Wird von Alkalien nicht angegriffen. — Verbindet sich mit Basen. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt, aber nicht durch neutrale Bleizuckerlösung. Nicht gährungsfähig. Giebt mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure.

$C_6H_{12}O_6.BaO$ (bei 110°). *Bildung.* Beim Fällen einer wässrigen Damboselösung mit einer Lösung von Baryt in Holzgeist. — Leicht veränderlicher Niederschlag. — $(C_6H_{11}O_6)_2Pb.PbO$ (bei 120°). *Bildung.* Durch Fällen mit alkoholischer, mit NH_3 versetzter, Bleizuckerlösung. — In Wasser löslicher Niederschlag.

Monomethyläther (Bornesit) $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}(CH_3)O_6$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Borneo (Girard, *Z.* 1871, 335). — *Darstellung.* Der Kautschuk wird in Cylindern ausgepresst und die erhaltene salzige und zuckrige Flüssigkeit verdunstet. — Vierseitige, rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in conc. Alkohol. Schmelzp.: 175°. Sublimirt bei 205° unter geringer Zersetzung. Rechtsdrehend. Nicht gährungsfähig; reducirt nicht Fehling'sche Lösung, erlangt aber diese Fähigkeit nach dem Behandeln mit verd. Schwefelsäure. — Geht bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure in eine explosive Nitroverbindung über, die sich nicht in Wasser löst, aber aus Alkohol krys-

tallisirt und bei 30—35° schmilzt. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° in Jodmethyl und Dambose.

Dimethyläther (Dambonit) $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O = C_6H_{10}(CH_3)_2O_6 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Gabon, der von Lianen stammt und von den Eingeborenen n'dambo genannt wird (GIRARD). — *Darstellung.* Der Kautschuk schliefst eine wässrige Flüssigkeit ein, die man durch Auspressen des Kautschuks gewinnt. Dieselbe wird in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. — Schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 195°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—210° unzersetzt in langen Nadeln. Gährt nicht; wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° in Jodmethyl und Dambose. — Wird beim Erhitzen mit Salpetersäure zu Oxalsäure und Ameisensäure oxydirt. — Optisch-inaktiv. — $C_8H_{16}O_6.NaJ$ *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen der beiden Bestandtheile. — Krystalle.

Damboseschwefelsäure $C_6H_8SO_7$ (?). *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Dambose mit kaltem Vitriolöl. $C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4 = C_6H_8SO_7 + 3H_2O$ (GIRARD, *Z.* 1866. 68). — Die freie Damboseschwefelsäure ist ein dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von Dambose. Reducirt sofort Fehling'sche Lösung. — Die Salze sind gummiartig, leicht löslich in Wasser und werden aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Sie zersetzen sich nicht bei 150°. — $(C_6H_7SO_7)_2Ba$ (?).

Matezit $C_{10}H_{20}O_9$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Madagaskar, der von einer Liane stammt und von den Eingeborenen mateza roritina genannt wird. Der Matezit findet sich in einer wässrigen Flüssigkeit gelöst, mit welcher die Poren des Kautschuks angefüllt sind (GIRARD, *Bl.* 21, 220).

Krystallwarzen. Schmelzp.: 181°. Sublimirt bei 200—210°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Verhält sich ganz wie Dambonit, ist nur stark rechtsdrehend. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Matezodambose $C_9H_{18}O_9 : C_{10}H_{20}O_9 + HJ = CH_3J + C_9H_{18}O_9$. Letztere ist isomer mit Dambose $C_9H_{18}O_9 = 1\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6$. Sie verhält sich auch ganz wie Dambose, ist aber in Wasser leichter löslich als Dambose, dreht schwach nach rechts und schmilzt bei 235°.

10. Phenose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Benzol verbindet sich mit unterchloriger Säure zu dem Trichlorhydrin $C_6H_6(ClHO)_3 = C_6H_9Cl_3O_3$, das beim Behandeln mit Soda in Kochsalz und Phenose zerfällt. $C_6H_9Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3HCl$ (CARIUS, *A.* 136, 323). *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$ in etwas Alkohol, verdünnt mit Wasser, bis eine 1 procentige Lösung entsteht und setzt dann (3 Mol.) Soda hinzu und erhitzt 6—8 Stunden lang im Wasserbade. Dann neutralisirt man genau mit Salzsäure, schüttelt die Flüssigkeit (zur Entfernung von Benzoësäure u. s. w.) mit Aether aus und verdunstet vorsichtig fast zur Trockne. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man zunächst das Chlor durch Bleizucker und fällt dann mit Bleiessig die Phenose aus.

Amorph. Zerfliefst an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Zersetzt sich schon etwas über 100°. Wird von Alkalien und Säuren leicht gebräunt und in Huminkörper umgewandelt. Löst Metalloxyde. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — Gährt nicht mit Hefe oder mit faulem Käse. — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. — Giebt bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure (sekundäres?) Jodhexyl $C_6H_{13}J$. — Verhindert die Fällung des Kupferoxydes durch Aetzkali. — Löst Kalk- und Barythydrat. — Giebt beim Fällen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen flockigen Niederschlag $C_6H_6Pb_3O_6$ (bei 60°). — Verbindet sich mit NaCl (?). — Erhitzt man Phenose mit überschüssigem Barythydrat auf 100°, so geht sie in eine amorphe, zerfliefsliche Säure $C_6H_{12}O_6$(?) über, deren amorphe Salze in Wasser leicht löslich sind. Ihr Silbersalz wird erst bei längerem Kochen reducirt, und die Alkalisalze geben schon mit Bleizucker einen Niederschlag. Die Säure reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure reducirt.

Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$. *Darstellung.* Man bereitet sich unterchlorige Säure durch Behandeln von je 216 g HgO und 1 Liter Wasser mit Chlor, fügt je 26 g Benzol hinzu, lässt 2 Tage lang im Dunkeln kalt stehen und fällt dann das gelöste Quecksilber durch H_2S aus. Die wässrige Flüssigkeit sättigt man mit NaCl und schüttelt hierauf mit Aether aus.

Sehr dünne Blättchen. Schmelzp.: 10°. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt unter Abgabe sämmtlichen Chlors. Aetzende Alkalien bewirken totale Zerlegung, mit sehr verdünnter Sodalösung kann Phenose erhalten werden. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Jodhexyl.

11. **Mannitose** $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Mannitsäure und einer nicht gährungsfähigen Zuckerart (Mannitan oder polymeres Trioxymethylen), bei der Oxydation von Mannit mit Platinmohr. Aus dem Produkt entfernt man durch Bleiessig die Mannitsäure und erhält dann ein Gemenge von Mannitose und Mannitan (?) (GORUP, *A.* 118, 273).

Syrup. Optisch-inaktiv. Verbindet sich nicht mit Kochsalz. Verhält sich gegen Alkalien, FEHLING'sche Lösung und Hefe wie Glukose. — $2C_6H_{12}O_6.KHO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Mannitoselösung mit alkoholischem Kali.

Bei vorsichtiger Behandlung von Mannit mit Salpetersäure bei niederer Temperatur entsteht ebenfalls ein gährungsfähiger Zucker (Mannitose?) (GORUP). Bei der Gährung von Mannit durch thierische Gewebe (Testikel, Pankreas) erhielt BERTHELOT (*J.* 1856, 665) gährungsfähigen, Kupferoxyd reducirenden, Zucker (Mannitose?).

XXXVI. Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ unterscheiden sich von den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ durch ein halbes Molekül Wasser. Sie können als Doppeläther der letzteren betrachtet werden. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in der That, unter Wasseraufnahme, in 2 Mol. der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6.C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Wie es scheint, liefern hierbei alle Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ wenigstens 1 Mol. Glukose.

			Zerfällt beim Behandeln mit H_2SO_4 in
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	werden durch Alkalien nicht gebräunt; reduciren kein Kupferoxyd	gähren nicht mit Hefe.	Glukose und Levulose.
Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			blos Glukose (?)
Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$			blos Glukose (?)
Melitose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$	werden durch Alkalien gebräunt; reduciren Kupferoxyd.	gähren mit Hefe.	Glukose und Eucalyn.
Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			Glukose.
Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$		gährt nicht mit Hefe.	Glukose und Galaktose.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure geben nur Milchzucker und Melitose Schleimsäure.

1. **Rohrzucker** (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, nach JODIN (*Bl.* 31, 137) vorzugsweise in solchen Pflanzentheilen, die kein Chlorophyll enthalten. Am meisten im Zuckerrohr (Saccharum officinarum), welches 16—18% Rohrzucker enthält (POPP, *Z.* 1870, 329). Die Zuckerhirse (Sorghum saccharatum) hält zur Zeit der Reife etwa 9% Zucker (GOESSMANN, *A.* 104, 335). Nach LEPLAY und JACKSON (*J.* 1858, 486) enthält die Zuckerhirse („der Sorgho") in der ersten Vegetationszeit nur Glukose. Die Stämme einiger Palmen (Javapalme: Saguerus Rumphii, BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 286; Arenpalme: Arenga saccharifera) enthalten so viel Rohrzucker, dass sich seine Gewinnung daraus lohnt (z. B. auf Java). Im Zuckerahorn (Acer saccharinum) (BERTHELOT). Runkelrüben (Beta vulgaris) halten 7—11%, zuweilen bis zu 14% Rohrzucker. In der Mohrrübe (Daucus Carota) (SCHMIDT, *A.* 83, 326). Die Krappwurzel (Rubia tinctorum) hält etwa 14—15% Zucker (STEIN, *J.* 1869, 798). Die Kaffeebohnen halten 6—7% Zucker (STENHOUSE, GRAHAM, CAMPBEL, *J.* 1856, 814). In den Wallnüssen, Haselnüssen, süfsen und bittern Mandeln ist nur Rohrzucker enthalten (PELOUZE, *J.* 1855, 530). In den Früchten des Johannisbrotbaumes (Ceratonia siliqua) (BERTHLOT). Vorkommen in anderen Früchten — s. Levulose. — In den Nektarien einiger Blüthen (eine einzige Blumenkrone von Cactus Ackermanni liefert 0,1 g Zucker) (BRACONNOT, Berz. Jahresb. 24, 454); in den Blüthen von Rhododendron ponticum (BRACONNOT; STHAMER, *J.* 1849, 464). Im Honig. Die Bienen sammeln nur den Honig, vermögen aber nicht Zucker zu modificiren. Dem Honig kommt daher eine wechselnde Zusammensetzung zu. Der Honig, von ausschliefslich mit Glukose gefütterten Bienen, enthält nur Glukose (RÖDERS, *J.* 1863, 574). — *Darstellung.* Aus Runkelrüben. Der Rohrzucker war schon früher in Indien und China, in Europa erst seit Alexander dem Grofsen, bekannt. Die Alten benutzten Honig statt Zucker. In den Runkelrüben wies MARGGRAF (1747) den Rohrzucker nach. Die Darstellung daraus im Grofsen hat zuerst ACHARD ausgeführt. — Die gewaschenen Rüben werden zerkleinert und dann durch Pressen oder Centrifugiren der Saft abgeschieden. Oder man unterwirft die Rüben einer Auslaugung durch Wasser (STHÜTZENBACH'S Macerationsverfahren). Am verbreitetsten ist das sog. Diffusionsverfahren, nach welchem

durch besondere Maschinen in kleine Späne zerschnittenen Rüben mit heifsem Dünnsaft (schwache Zuckerlösung, von früheren Operationen herrührend) übergossen werden. Man laugt sie dann durch immer schwächere Zuckerlösung, zuletzt durch Wasser aus. Der concentrirte Zuckersaft wird dann der Scheidung (Defäcation) unterworfen, d. h. mit Aetzkalk erhitzt, wodurch verschiedene Beimengungen gefällt werden. Dann sättigt man mit Kohlensäure (Saturation) und filtrirt den erhaltenen Dünnsaft durch Knochenkohle. Der Scheideschlamm wird in Filterpressen gepresst und durch Dampf ausgewaschen. Der filtrirte Dünnsaft wird nun unter verminderten Druck eingekocht. Zunächst im ROBERT'schen Apparat, aus welchem er als Dicksaft in die kugelförmige Vacuumpfanne tritt. Hier wird er bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann als Füllmasse in flache Kästen abgelassen. Es erfolgt eine Krystallisation (erstes Produkt), von der man die Mutterlauge abtropfen lässt. Das vollständige Verdrängen der Letzeren geschieht durch Waschen mit Wasser („Decken") oder zweckmäßiger durch Centrifugiren. Man gewinnt so den Rohzucker, während die Mutterlauge bei weiterer Concentration noch ein zweites, drittes und viertes Produkt liefert. Es bleibt schliefslich ein nicht mehr krystallisirbarer Syrup (Melasse) übrig, aus welchem man durch Gähren Alkohol gewinnt. Die Schlempe wird verdampft, der Rückstand geglüht und als Schlempekohle zu Potasche und Chlorkalium verarbeitet. Der Rohzucker wird raffinirt, d. h. man löst ihn in Wasser, klärt ihn durch Blut u. s. w., filtrirt über Kohle und verdampft die Lösung im Vacuum. Die eingedickte Lösung kommt dann in die Zuckerhutformen, wo der Zucker in den bekannten Formen erstarrt. Die eingeschlossene Mutterlauge wird abgesogen (im Nutschapparat), der Zuckerhut mit Wasser gewaschen („gedeckt"), getrocknet und endlich glatt geschliffen. Um den Zucker völlig zu bleichen, d. h. ihm den gelben Farbenton zu nehmen, setzt man dem Zuckersyrup, vor dem Ablassen in die Hutformen, Ultramarin zu. Lässt man den Rohrzucker langsam an Schnüren krystallisiren, so erhält man den Kandis. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Zucker heifst Raffinade, der in einer Operation gewonnene Zucker Melis. — Die Gewinnung von Zucker aus Zuckerrohr gleicht jener aus Rüben, nur ist die Arbeit einfacher, weil das Zuckerrohr reicher an Zucker ist und weniger Nebenbestandtheile enthält. Der Rohzucker heifst Moscovade, das gereinigte Produkt Cassonade. — In den Vereinigten Staaten und in Canada wird Zucker aus Ahornsaft gewonnen.

Darstellung im Kleinen (Abscheidung von Rohrzucker aus Pflanzensäften). Man löst Kalkhydrat in der Zuckerlösung, erhitzt die Lösung zum Kochen und filtrirt den Niederschlag $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ heifs ab. Das Filtrat sättigt man wieder mit $Ca(OH)_2$, erhitzt zum Kochen u. s. w. Die gesammelten Niederschläge werden durch CO_2 zerlegt (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). Oder: Man ermittelt den Zuckergehalt und fügt auf 1 Mol. Rohrzucker 3 Mol. Kalkhydrat hinzu, man lässt einige Zeit stehen, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand von Kalksaccharat auf 110° und wäscht ihn mit 10procentigem Alkohol aus (SCHEIBLER'S Elutionsverfahren, WAGNER'S Jahresb. 1866, 393).

Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 1,593 bei 3,9° (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/8, 59); 1,588 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,5951 bei 15° (MATEGNEK, *J.* 1874, 882). Kubische Ausdehnung bei 0—100° = 0,01116 (JOULE, PLAYFAIR). Rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen hängt von der Concentration der Lösungen ab. Enthalten 100 g einer wässrigen Lösung von 17,5° (die spec. Gew. und Volumina auf Wasser von 17,5° bezogen) p g Rohrzucker, so ist:

$$\text{wenn } p = 5\text{—}18 \quad [\alpha]_D = 66{,}7268 - 0{,}015\,534.\,p - 0{,}000\,052\,396.\,p^2$$
$$p = 18\text{—}69 \quad [\alpha]_D = 66{,}3031 + 0{,}015\,016.\,p - 0{,}000\,3981.\,p^2$$

(TOLLENS, *B.* 10, 1411).

Enthalten 100 ccm Lösung bei 17,5° (alle Volumina auf Wasser von 17,5° bezogen) c g Zucker, so ist, wenn

$$c < 10{,}4 \quad [\alpha]_D = 66{,}639 - 0{,}020\,8195.\,c + 0{,}000\,346\,03.\,c^2$$
$$c = 10{,}4 - 85{,}7 \quad [\alpha]_D = 66{,}453 - 0{,}001\,236\,21.\,c - 0{,}000\,117\,037.\,c^2$$
$$\text{oder allgemein und abgekürzt} \quad [\alpha]_D = 66{,}541 - 0{,}008\,41532.\,c.$$

(SCHMITZ, *B.* 10, 1420). — Alkalien (SOSTMANN, *J.* 1866, 666) und Erden (BODENBENDER, *J.* 1865, 601) schwächen das Drehungsvermögen des Zuckers, besonders in concentrirten Lösungen (PELLET, *J.* 1877, 188). In anderen Lösungsmitteln ist das Drehungsvermögen ein etwas gröfseres. Dasselbe beträgt für 10procentige Lösungen: in Wasser = 66,67°; in Weingeist und Wasser = 66,827°; in Aceton und Wasser = 67,396; in Holzgeist und Wasser = 68,628° (TOLLENS, *B.* 13, 2303).

Löslichkeit des Rohrzuckers. 1 Liter der bei 15° gesättigten wässrigen Lösung hält 910,819 g Zucker und 434,263 g Wasser und besitzt ein spec. Gew. = 1,345 082 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296). — 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 198,6 g und bei 45° 245,0 g Zucker; 100 Thle. Lösung enthalten bei 12,5° 66,5 Thle. und bei 45° 71 Thle. Zucker (COURTONNE, *A. ch.* (5) 12, 569).

Spec. Gew. der wässrigen Zuckerlösungen bei 17,5° (BRIX, *J* 1854, 618).

% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.
1,80	1,0070	25,35	1,1077	47,73	1,2203	71,20	1,3585
5,39	1,0213	29,03	1,1205	51,55	1,2414	75,27	1,3846
9,00	1,0360	32,72	1,1429	55,47	1,2632	79,39	1,4118
14,42	1,0588	36,44	1,1613	59,29	1,2857	81,47	1,4267
18,05	1,0746	40,17	1,1815	63,22	1,3091	83,56	1,4400
21,69	1,0909	43,94	1,2000	67,19	1,3333	85,68	1,4545

Temperatur	% Zucker	Spec. Gew. der Lösung bei 17,5°
0°	65,0	1,3198
14	66,0	1,3258
40	75,8	1,3879

(SCHEIBLER, *B.* 6, 343).

Ausdehnung der wässrigen Zuckerlösungen: GERLACH, *J.* 1859, 48. Dampftension der wässrigen Zuckerlösungen: WÜLLNER, *J.* 1858, 45.

Löslichkeit des Zuckers in wässrigem Weingeist.

Volum % Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. der Lösung bei 17,5°	100 ccm Lös. halten g Zucker	Volum % Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. der Lösung bei 17,5°	100 ccm Lös. halten g Zucker
	0	1,2991	80,7		0	1,0500	32,9
10	14	1,3000	81,5	60	14	1,0582	33,9
	40	—	95,4		40	—	49,9
	0	1,2360	74,2		0	0,9721	18,2
20	14	1,2662	74,5	70	14	0,9746	18,8
	40	—	90,0		40	—	31,4
	0	1,2293	65,5		0	0,8931	6,4
30	14	1,2327	67,9	80	14	0,8953	6,6
	40	—	82,2		40	—	13,3
	0	1,1823	56,7		0	0,8369	0,7
40	14	1,1848	58,0	90	14	0,8376	0,9
	40	—	74,9		40	—	2,3
	0	1,1294	45,9		0	0,8062	0,1
50	14	1,1305	47,1	97,4	14	0,8082	0,4
	40	—	63,4		40	—	0,5

(SCHEIBLER, *B.* 5, 343).

Rohrzucker schmilzt bei 160° (BERZELIUS), bei 180° (PELIGOT, *A.* 30, 81). Erhitzt man den Zucker rasch auf 160° und erhält ihn, nach dem Schmelzen, einige Zeit in der Wärme, so verwandelt er sich ohne Gewichtsverlust in ein Gemenge von Glukose und Levulosan. Durch Hefe vergährt aus diesem Gemenge nur die Glukose; auch wird FEHLING'sche Lösung nur durch die darin vorhandene Glukose reducirt. Behandelt man das Gemenge mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in Invertzucker über (GÉLIS, *A. ch.* (3) 57, 234). — Bei längerem Erhitzen auf 160°, rascher bei 210—220°, verliert der Rohrzucker Wasser und geht in mehr oder weniger gefärbten Caramel über. Bei der trocknen Destillation von Zucker entstehen Essigsäure, wenig Aldehyd, Aceton und brenzliche Produkte (VÖLCKEL, *A.* 85, 59; KAISER, *J.* 1862, 472). Daneben entweichen viel CO_2, CO und etwas CH_4 (VÖLCKEL, *A.* 86, 63). Bei der Destillation von Zucker mit Kalk werden Essigsäure, Aceton, Metaceton $C_6H_{10}O$ (FREMY, *Berz. Jahresb.* 16, 332: GOTTLIEB, *A.* 52, 127; SCHWARZ, *A.* 76, 292) und Phoron $C_9H_{14}O$ (BENEDIKT, *A.* 162, 304) gebildet. In den entweichenden Gasen lassen sich Aethylen, Propylen und Butylen nachweisen (BERTHELOT, *J.* 1858, 220).

Völlig reiner Zucker bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, sind ihm aber Säuren u. a. Körper beigemengt, so geht er allmählich in Invertzucker über (MONIER, *J.* 1863, 766). — Beim Erhitzen von Zucker mit Wasser im Rohr auf 160° wird Kohlenstoff abgeschieden und CO_2 und Ameisensäure gebildet. Mit Alkohol findet bei 160°

keine Zersetzung statt (LOEW, *Z.* 1867, 510). Erhitzt man den Zucker mit Wasser a 280°, so erhält man, neben Kohle und viel CO_2, etwas Brenzkatechin $C_6H_6O_2$ (Hoppe, *B.* 4, 16). —

Ozon wirkt auf Rohrzucker nur bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien und erzeugt CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 110, 103; 125, 211). Bei Gegenwart von etwas Kalkhydrat wird Rohrzucker durch lufthaltiges Terpentinöl allmählich zu Oxalsäure oxydirt (BERTHELOT, *J.* 1859, 59). — Rohrzucker entzündet sich beim Zusammenreiben mit (8 Thln.) Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *A.* 30, 88). Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen CO_2 und Ameisensäure (STÜRENBURG. *A.* 5 291). Dieselben Produkte erhält man bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 14, 186) oder mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. — Kaliumpermanganatlösung erzeugt Oxalsäure, dann CO_2 (LIEBIG; PELOUZE, *A.* 19, 282) und (nach MAUMENÉ, *Bl.* 30, 99) noch andere Säuren (Glycolsäure?). — Bei der Behandlung mit Chlor und dann mit Silberoxyd entsteht Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Zuckersäure, Oxalsäure, Citronsäure $C_5H_6O_7$, Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381) gebildet. — Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrorohrzucker $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ (?) (SOBRERO, 64, 398; SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, 1146; REINSCH, *J.* 1849, 469, A. und W. KNOP, *J.* 1855, 657).

Ammoniak verbindet sich bei 100—150° (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 910), bei 1[illegible] (THÉNARD, *J.* 1861, 909 u. 911) mit Rohrzucker unter Bildung stickstoffhaltiger Produkte. Noch leichter wirkt Ammoniumphosphat ein (THÉNARD, *J.* 1861, 913; SCHOONBRODT, *J.* 1861, 721). Rohrzucker und $(NH_4)HS$: THÉNARD, *J.* 1863, 761. — Rohrzucker verbindet sich mit Erden und einigen Metalloxyden, mit Alkalisalzen. — Er bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton und Metaceton (GOTTLIEB, *A.* 52, 121). — Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150° entsteht viel Milchsäure, neben etwas CO_2 und Oxalsäure (SCHÜTZENBERGER, *B.* 9, 448). — Rohrzucker reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Er scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung, nur auf Zusatz von Natronlauge, in der Wärme, einen Silberspiegel ab (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133). Rohrzucker löst sich ohne Schwärzung in Vitriolöl; beim Erwärmen tritt aber Verkohlung ein, und es entweicht ein Gemenge von CO, CO_2 und SO_2, in welchem das Kohlenoxyd überwiegt (FILHOL, *A.* 56, 219; MARCHAND, *A.* 60, 262). Beim Behandeln mit HCl und absolutem Alkohol in der Kälte geht Rohrzucker in die isomere Diglukose über. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure oder Oxalsäure) geht Rohrzucker in Invertzucker über, d. h. in das Gemenge von Glukose und Levulose. Dieselbe Umwandlung bewirkt wässrige Kohlensäure, in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen. Mit CO_2 gesättigte Zuckerlösung wird durch einstündiges Erwärmen im Rohr auf 100° völlig in Invertzucker verwandelt (LIPPMANN, *B.* 13, 1823). Kocht man Rohrzucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure, so wandelt sich die Levulose weiter in Levulinsäure $C_5H_8O_3$ um. In Schwefelsäurechlorid SO_3HCl löst sich Rohrzucker unter Bildung von Glukose- und Levulosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 2 — Mit organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure . . .) verbindet sich Rohrzucker bei 120°, unter Wasseraustritt, und Bildung von Glukoseestern. Selbst bei der Einwirkung eines Gemenges von Bromäthyl und Kali auf Rohrzucker entsteht ein Glukoseäthyläther. Mit Essigsäureanhydrid können aber Rohrzuckerester dargestellt werden.

Rohrzucker unterliegt nicht direkt der Alkoholgährung. Lange mit Hefe in Berührung tritt allerdings Gährung ein, aber nur weil der Rohrzucker durch die Hefe zunächst in Invertzucker übergeführt wird. — Mit faulem Käse und Basen (Kreide, Eisen u. s. w.) in Berührung, welche die freie Säure sättigen, unterliegt der Zucker der Milchsäure- und dann der Buttersäuregährung. — Durch ein besonderes Ferment wird eine Cellulosegährung bewirkt, durch welche Cellulose und Levulose gebildet werden. $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$. DURIN (*J.* 1876, 947) beobachtete diese Gährung im Runkelrübensafte; dieselbe kann aber auch durch Rapssamen hervorgerufen werden. — Zucker wirkt fäulnisshemmend (Einmachen der Früchte in Zucker).

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers. 1. Auf optischem Wege. Löst man 26,048 g Rohrzucker zu 100 ccm wässriger Lösung bei 17,5° (gegen Wasser von derselben Temperatur), so entspricht, bei Beobachtungsröhren von 200 mm, jeder Grad des Saccharimeters (mit Quarzkeilcompensation von VENTZKE-SOLEIL u. s. w.) 1 % Zucker in der angewandten Substanz (TOLLENS, *B.* 11, 1800).

2. Auf chemischem Wege. Man führt den Rohrzucker in Invertzucker über und bestimmt den letzteren mit FEHLING'scher Lösung. — Es werden zu diesem Zweck 1,25 g Zucker zu 200 ccm gelöst, 10 Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,11) zugegeben und die

Gemenge $^1/_2$ Stunde lang auf 100° (im Wasserbade) erhitzt. Die freie Säure wird, vor dem Zusatz der Kupferlösung, durch Soda abgestumpft (NICOL, *Fr.* 14, 180). Bei Anwendung von Schwefelsäure sind 2 g Zucker mit 30 ccm Säure (2 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,160 in 1 Liter Wasser) 3 Stunden lang im Rohr auf 130° zu erhitzen (NICOL). 2 Mol. Invertzucker (360) in 1procentiger Lösung reduciren 10,1 Atom Kupferoxyd in unverdünnter und 9,7 At. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 234). Invertzucker reducirt genau ebenso viel Kupferoxyd wie Glukose, nur muss das Kochen mit der alkalischen Kupferlösung $^1/_2$ Stunde lang fortgesetzt werden (ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 70).

Verbindungen des Rohrzuckers. $C_{12}H_{21}O_{11}.Na$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Zuckerlösung mit conc. Natronlauge (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230); — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl$. Kleine Krystalle (PELIGOT, *A.* 30, 71). Hält $2H_2O$ (MAUMENÉ, *Bl.* 15, 1); — $2C_{12}H_{22}O_{11}.3NaCl + 4H_2O$. Zufällig erhalten (GILL, *B.* 4, 417); meist krystallisirt nur das Salz $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl + 2H_2O$. — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaBr + 1^1/_2H_2O$ (GILL, *B.* 4, 418); — $2C_{12}H_{22}O_{11}.3NaJ + 3H_2O$. Große Krystalle (GILL). — $C_{12}H_{21}O_{11}.K$ (SOUBEIRAN); — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl$. Monokline Krystalle (VIOLLETTE, *Bl.* 19, 407); — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl + 2H_2O$. Orthorhombische Krystalle (MAUMENÉ, *Bl.* 19, 289).

$C_{12}H_{20}O_{11}.Ca + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Kalkhydrat in Zuckerlösung und Fällen der Lösung mit Alkohol (PÉLIGOT, *A.* 30, 71; SOUBEIRAN, *A.* 43, 229; PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 378; BENEDIKT, *B.* 6, 414). Leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung trübt sich beim Kochen unter Abscheidung des dreibasischen Salzes. — $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von 6—12 Thln. Kalk in 1 Thle. Zucker durch Alkohol (PELOUZE, *J.* 1864, 572; BOIVIN, LOISEAU, *A. ch.* [4] 6, 203). Löslich in 33 Thln. kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in das dreibasische Saccharat und freien Zucker. — $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$. *Bildung.* Beim Kochen der gesättigten Lösungen von Kalkhydrat in Zucker (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). 100 Thle. kaltes Wasser lösen weniger als 1 Thl. Salz; löslich in wenigstens 200 Thln. siedendem Wasser, sehr löslich in Zuckerwasser. — $C_{12}H_{22}O_{11}.6CaO$. *Bildung.* Beim Kochen des Tricalciumsaccharates mit Alkohol (DÉON, *Bl.* 17, 155). Verhalten der Zuckerlösungen gegen Kalk: DÉON, *Bl.* 16, 26. — Kalkhydrat löst sich in Zuckerwasser bedeutend leichter als in Wasser. Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *J.* 1856, 636; PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 383. Je concentrirter die Zuckerlösung ist, um so mehr nimmt sie Kalk auf, annährend dem Verhältniss $2C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ entsprechend. — Zuckerkalk löst Calciumcarbonat (BARRESWIL, DUBRUNFAUT, *J.* 1851, 550), Calciumphosphat (BOBIERRE, *J.* 1851, 550) und viele Metalloxyde (Al_2O_3, Fe_2O_3, CuO ...). (Tabellen der Löslichkeit: BODENBENDER, 1865, 600). Aus den Lösungen von Zuckerkalk wird durch CO_2 aller Kalk gefällt.

$C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$. *Darstellung.* Man kocht die Lösung von 1 Thle. Aetzbaryt in 3 Thln. Wasser mit einer Zuckerlösung (1 Thl. Zucker, 2 Thle. H_2O) (PELIGOT, *A.* 30, 70). — Blättchen. Verliert bei 200° kein Wasser. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,1 Thl.; bei 100° 2,3 Thle. Salz (PELIGOT, *A. ch.* [3] 154, 379). Unlöslich in Alkohol.

$C_{12}H_{18}O_{11}.Pb_2$. (bei 106°). *Bildung.* Beim Lösen von Bleiglätte in Zuckerwasser (BERZELIUS). *Darstellung.* Man fällt Zuckerlösung durch ammoniakalisches Bleiacetat und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (PELIGOT, *A.* 30, 93). Man versetzt Bleizucker mit Zuckerkalk, so lange der Niederschlag noch verschwindet (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230). — $C_{12}H_{16}O_{11}.Pb_3$. *Bildung.* Beim Fällen von Bleizucker mit Zucker und Natronlauge; beim Versetzen von Zuckerlösung mit ammoniakalischem Bleiacetat, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet u. s. w. (BOIVIN, LOISEAU, *J.* 1865, 599). — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Zuckerwasser, dabei in das zweibasische Salz übergehend.

$C_{12}H_{22}O_{11}.FeO$ (?). *Bildung.* Bei längerer Berührung von Eisen mit Zuckerwasser, namentlich in Gegenwart von Salzen (NaCl, KNO_3 ...) (GLADSTONE, *J.* 1854, 619). Frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat löst sich nicht in Zuckerlösung. — Kupferoxydhydrat löst sich in alkalischen Kupferlösungen (zu bestimmten Verbindungen? vrgl. HUNTON, *Berz. Jahresb.* 18, 322; LASSAIGNE, *Berz. Jahresb.* 23, 380). Bei Gegenwart von Zucker werden viele Metalloxyde (CuO, Fe_2O_3 u. s. w.) nicht durch Alkalien gefällt.

Monacetat $C_{14}H_{22}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit $^1/_2$—$^3/_4$ Thln. Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Aether (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 206). — Amorph, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Monacetat, beim Kochen von Rohrzucker mit ($^1/_2$—$^3/_4$ Thln.) Essigsäureanhydrid und bleib[t] beim Fällen des Monacetates durch Aether, gelöst. — Amorph. Löslich in Was[ser,] Alkohol, Aether.

Heptacetat $C_{26}H_{36}O_{18} = C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_7O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von R

zucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Gummiartig, unlöslich.

Oktacetat $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Wie das Heptacetat (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — *Darstellung.* Durch Erwärmen von Rohrzucker mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Gelbes Harz; leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmelzp.: 78° (H.); spec. Gew. 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). $[\alpha]_D = +38,36°$ (D.). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,623 Thle. und bei 10° 0,878 Thle. (D.). Giebt beim Verseifen Rohrzucker. — Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (H.).

2. Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Manna von Briançon, die sich als Ausschwitzung auf den jungen Zweigen des Lärchenbaumes (mélèze = Pinus larix L.) bildet (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 282). — Neben Rohrzucker und einer syrupförmigen Zuckerart im Turanjbin, einem Exsudat von Alhagi Maurorum, das in Persien als Abführungsmittel und selbst als Nahrungsmittel benutzt wird (VILLIERS, *Bl.* 27, 98). — *Darstellung.* Die Manna von Briançon wird mit Alkohol ausgekocht.

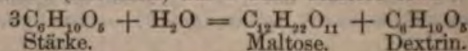
Monokline Krystalle (aus Alkohol von 60°) (V.). Verliert das Krystallwasser leicht bei 100°. Schmilzt gegen 140°. Etwa so süfs wie Glukose. Leicht löslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol, wenig in kochendem. Bräunt sich nicht mit Alkalien, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe. Rechtsdrehend. Für die wasserfreie Substanz ist $[\alpha]_D = 88,51°$ (V.). Geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose(?) über. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

3. Trehalose (Mykose) $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 272; MITSCHERLICH, *A.* 106, 15). *Vorkommen.* In der Trehala, einer aus Syrien stammenden Concretion, welche dadurch entsteht, dass ein Rüsselkäfer (Larinus nidificans) die Zweige einer Echinopsart verzehrt und mittelst der verzehrten Substanzen sich mit einer Hülle umgiebt (GUIBOURT, *J.* 1858, 485). — Im Mutterkorn (Claviceps purpurea Tub) (M.) und anderen Pilzen (Fungus Sambuci, Agaricus muscarum), zum Theil neben Mannit (in Boletus cyanescens) (MÜNTZ, *J.* 1873, 829). — *Darstellung.* Aus Pilzen (Fung.; Agar.), die bis zu 10% der Trockensubstanz an Trehalose enthalten (MÜNTZ). Die Pilze werden mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann im Wasserbade zum Syrup eingedampft. — Die Trehala wird mit Alkohol ausgekocht.

Rhombische Krystalle. Schmeckt süfs. Schmilzt bei raschem Erhitzen auf 100°, wird bei 130° wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei 210° (M.). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = 199°$ (B.) (für wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Wird von Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Gährt nur sehr langsam mit Hefe (wahrscheinlich infolge vorhergehender Modifikation). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam (B.) in Glukose über (M.).

4. Melitose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 66). *Vorkommen.* In der australischen Manna (von van Diemensland), die von verschiedenen Eucalyptusarten abstammt. — Zur Darstellung der Melitose wird die australische Manna in heifsem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, gelöst. — Feine, verfilzte Nadeln. Sehr schwach süfs. Verliert bei 100° $2H_2O$, den Rest bei 130°, wobei aber bereits Gelbfärbung eintritt. Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = 102°$ (für die wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung wird nicht durch Alkohol gefällt. Verhält sich gegen Alkalien und FEHLING'sche Lösung wie Rohrzucker. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und nicht gährungsfähiges Eucalyn $C_6H_{12}O_6$. Dieselbe Spaltung erfolgt sofort durch Hefe, die Melitose gährt, liefert aber nur halb so viel CO_2 und Alkohol wie ein gleiches Gewicht krystallisirter Glukose. — Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure entstehen Schleimsäure und Oxalsäure.

5. Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Malz auf Stärke, neben Dextrin (DUBRUNFAUT, *J.* 1847/48, 793; SULLIVAN, *J.* 1872, 771; SCHULZE, *B.* 7, 1047). Entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke (DUBRUNFAUT; MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 182), und bei der Einwirkung von Speichel oder Diastase auf Glykogen (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413). Bei Temperaturen unter 63° erhält man aus Stärke (mit Malz) auf 2 Thle. Maltose etwa 1 Thl. Dextrin.



$$\underset{\text{Stärke.}}{3C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Maltose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

Bei 64° bis 68—70° entsteht 1 Thl. Maltose auf 2 Thle. Dextrin: $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$

$= C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. Oberhalb 68—70° entstehen etwa 17,4 Thle. Maltose auf 82,6 Thle. Dextrin (SULLIVAN, *B.* 9, 949). — *Darstellung.* 2 kg Stärke reibt man mit 9 l Wasser kalt an, verkleistert im Wasserbade und setzt, sobald die Temperatur auf 60—65° gesunken ist, den bei 40° bereiteten Aufguss von 120—140 g lufttrocknem Malz ein. Das Gemenge bleibt eine Stunde lang bei 60—65° stehen, wird dann zum Kochen erhitzt, heiſs filtrirt und das Filtrat in flachen Schalen zum Syrup verdunstet. Den Syrup kocht man mehrere Male mit Alkohol (90%) und einmal mit absolutem Alkohol aus. Der letztere Auszug wird zum dünnen Syrup verdampft und setzt bald braune Maltose ab. Die Auszüge mit Alkohol (von 90%) werden zum dicken Syrup verdampft und, nach dem Erkalten, mit der vorher erhaltenen, braunen Maltose versetzt. Nach 3—5 Tagen ist alles zum steifen Brei erstarrt, den man mit Methylalkohol anreibt, absaugt, einmal mit Methylalkohol wäscht und abpresst. — Je 100 g trocken gepresster Maltose werden in 30 ccm heiſsem Wasser gelöst und mit 260 ccm Alkohol (90%) zum Kochen erhitzt und filtrirt, oder: man löst je 100 g der Maltose in 24 ccm kochendem Wasser, setzt 600 ccm Methylalkohol hinzu, kocht auf und filtrirt. Aus 80 procentigem Weingeist werden schönere Krystalle erhalten, als aus Holzgeist (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 276).

Krystallisirt erheblich leichter, wenn die Lösung in heiſsem Alkohol (von 80—85%) einige Zeit kalt, im verschlossenen Gefäſse, stehen bleibt und dann erst verdunstet wird (HERZFELD, *B.* 12, 2120). — Sehr feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Die entwässerte Maltose ist äuſserst hygroskopisch. Rechtsdrehend; bei 15° ist für eine 20 procentige Lösung $[\alpha]_D = 139,3°$. Das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten Lösung ist um etwa 18° schwächer als das einer Lösung, die einige Stunden gestanden hat (SOXHLET). Eine $^1/_2$—1 procentige Maltoselösung reducirt aus unverdünnter und selbst überschüssiger FEHLING'scher Lösung, bei 4 Minuten langem Kochen, constant 6,08 Atomen Kupferoxyd; aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung wird mehr Kupferoxyd (6,4 bis 6,5 Atome) reducirt, und zwar um so mehr, je gröſser der Ueberschuss an FEHLING'scher Lösung war (SOXHLET). — Spec. Gew. einer wässrigen Lösung 5,0655 g wasserfreier Maltose in 100 ccm enthaltend = 1,01992 bei 15,5° (BROWN, HERON, *A.* 199, 201). In Alkohol schwerer löslich als Glukose (SULLIVAN, *J.* 1874, 884). Wird durch Alkalien gebräunt, gährt mit Hefe. Wird von Diastase nicht angegriffen, geht aber beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose über. — Reducirt nicht eine schwach essigsaure Lösung von Kupferacetat (Unterschied von Glukose) (MUSCULUS, MERING).

Oktacetylmaltose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Beim Kochen von Maltose mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Kleine dünne Säulen.

6. Milchzucker (Laktose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Milch der Säugethiere. Im Harne der Wöchnerinnen bei Glykosurie (richtiger Laktosurie) und Milchstauung (HOFMEISTER, *H.* 1, 101). — Nach BOUCHARDAT (*A. ch.* [4] 27, 84) in der reifen Frucht von Achras sapota (aus Cairo), neben Rohzucker. — *Darstellung.* Wird als Nebenprodukt bei der Käsebereitung gewonnen. Aus der Milch wird das Caseïn durch Lab gefällt, und das Filtrat, die Molken, zum Syrup verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, zuletzt durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. — Der käufliche Milchzucker ist durch Krystallisation an Schnüren oder Holzstäben bereitet.

Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 620). Schwach süſs schmeckend. Spec. Gew. bei 3,9° = 1,534; kubische Ausdehnung zwischen 0—100° = 0,00911 (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/48, 59). Spec. Gew. = 1,525 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Die bei 10° gesättigte, wässrige Lösung hält 14,55% Milchzucker und besitzt ein spec. Gew. = 1,055 (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 643). Unlöslich in Alkohol und Aether. Rechtsdrehend $[\alpha]_D = 60°$. Verliert bei 140—145° das Krystallwasser. (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746); färbt sich bei 150—165° gelblich und geht bei 170—180° in Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$ über (LIEBEN, *J.* 1856, 646). Schmelzp.: 203,5° (LIEBEN). — Bei raschem Einkochen einer wässrigen Lösung scheidet sich der Milchzucker wasserfrei in kleinen Krystallen aus, die sich schon in 3 Thln. kalten Wassers unter Temperaturerniedrigung lösen. Beim Stehen einer solchen Lösung scheidet sich bald wasserhaltiger Milchzucker aus. Das Drehungsvermögen des wasserfreien Milchzuckers ist anfangs gering, steigt dann fortwährend und wird beim Erwärmen der Lösung auf 100° sofort constant und dem des gewöhnlichen Milchzuckers gleich. Der krystallisirte Milchzucker zeigt beim Lösen in H_2O anfangs ein stärkeres Drehungsvermögen, das abnimmt und mit der Zeit constant wird. Der bei 130° entwässerte Milchzucker löst sich in Wasser unter Temperaturerhöhung (E. ERDMANN, *B.* 13, 2180; vgl. SCHMÖGER, *B.* 13, 1915).

Milchzucker steht, seinem Verhalten gegen Reagenzien nach, in der Mitte zwischen Glukose und Rohrzucker. Er bräunt sich mit Alkalien und reducirt FEHLING'sche Lösung. — Milchzucker zersetzt sich bereits beim Erhitzen mit Wasser auf 105 bis 110° (HOPPE, *J.* 1859, 629). Bei 170° entstehen CO_2 und Ameisensäure, unter Abscheidung von Kohle

(LOEW, *Z.* 1867, 510). — Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 98). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsprodukt $C_{12}H_{22}O_{11}.Br_4$; bei der darauf folgenden Behandlung des Produktes mit Silberoxyd wird Laktonsäure $C_6H_{10}O_6$ gebildet. $C_{12}H_{22}O_{11}.Br_4 + H_2O = 2C_6H_{10}O_6 + 4HBr$ (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 122, 296). — Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Zuckersäure, CO_2, Oxalsäure, Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 1) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine explosive Nitroverbindung, die krystallisirt (REINSCH, *J.* 1849, 470) und Krystallwasser enthält (VOHL, *A.* 70, 362). — Beim Kochen von Milchzucker mit überschüssigem Kupferoxyd (d. h. Kupfervitriol und Natron) entsteht Gallaktinsäure $C_{14}H_{10}O_9$, bei weniger Kupferoxyd erhält man daneben Pektolaktinsäure $C_8H_8O_6$ (BOEDEKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 264). — Milchzucker reducirt in der Wärme Silberlösungen. — Mit Kaliumpermanganat und etwas Natron tritt fast vollständige Oxydation zu CO_2 und Wasser ein. Vermindert man die Menge $KMnO_4$, so erhält man daneben Oxalsäure und syrupförmige Säuren, (vielleicht Gallaktinsäure u. s. w.) (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 283). — Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Bernsteinsäure gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker entstehen Mannit, Dulcit, Milchsäure, Weingeist, Isopropylalkohol und Hexylalkohol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 75 und 95). — Milchzucker verbindet sich mit Basen. Er löst Kalk, Baryt, Bleioxyd und 5 Atome Kupferoxyd (HOFMEISTER, *A.* 189, 28). Er verhindert daher die Fällung von Kupferoxyd u. s. w. durch Alkalien. — Milchzucker und Ammoniak: THÉNARD, *J.* 1861, 910 u. 913. — Mit Anilin liefert Milchzucker die Verbindungen $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$. — Milchzucker zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Arabinose $C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren auf 100° entstehen, unter Wasseraustritt, zusammengesetzte Aether, welche von der Glukose, resp. Galaktose deriviren (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98). — Nur mit Essigsäureanhydrid können Milchzuckerderivate erhalten werden. — Milchzucker schwärzt sich nicht beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 100° (Unterschied von Rohrzucker; Nachweis von Rohrzucker im Milchzucker: LORIN, *Fr.* 18, 107).

Von reiner Hefe wird Milchzucker nicht in Gährung versetzt (PASTEUR, Etudes sur la bière, p. 257). Bierhefe wächst zwar in Milchzuckerlösung, erregt aber keine Gährung. — Auch der Pilz mucor racemosus bewirkt weder Gährung noch Inversion des Milchzuckers (FITZ, *B.* 9, 1352). Von Schizomyceten wird Milchzucker leicht in Alkoholgährung versetzt (FITZ, *B.* 11, 45). Hieraus erklärt sich die Gährung der Milch und der Molken (LUBOLDT, *J.* 1859, 556; REICHARDT, *J.* 1874, 950). — Bei diesen Gährungen entstehen stets Alkohol und Milchsäure. Aus Stutenmilch wird in der Kirgisensteppe ein alkoholisches Getränk (Kumys) bereitet. — Beim Sauerwerden der Milch geht ein Theil des Milchzuckers in Milchsäure über, und diese Säure bewirkt dann die Gerinnung des Caseïns in der Milch.

Bestimmung des Milchzuckers in der Milch. 1 Mol. wasserfreier Milchzucker reducirt in $^1/_2$—$1^1/_2$ proc. Lösung und bei hinreichend langem (6 Minuten) Kochen 7,4 At. Kupferoxyd. Die Concentration der angewandten FEHLING'schen Lösung ist dabei von sehr geringem Einflusse (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 261). — 25 cm Milch werden mit 400 cm Wasser verdünnt, mit 10 cm Kupfervitriollösung (69,28 g im Liter) und mit 6,5—7,5 cm. Kalilauge (die so gestellt ist, dass 1 Vol. derselben das Kupfer aus 1 Vol. der Kupfervitriollösung genau ausfällt) versetzt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatze der Kalilauge noch sauer reagiren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 cm auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, mischt 100 cm des Filtrates mit 500 cm FEHLING'scher Lösung und kocht 6 Minuten lang. Das gefällte Kupferoxydul wird auf einen Asbestfilter gesammelt und als metallisches Kupfer gewogen (SOXHLET; vrgl. TOLLENS, RODEWALD, *B.* 11, 2076),

Bestimmung auf colorimetrischem Wege. Man kocht die Milchzuckerlösung mit Natronlauge und bestimmt die eingetretene Färbung colorimetrisch (GSCHEIDLEN, *Fr.* 17, 506).

$C_{12}H_{21}O_{11}.Na$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von Milchzucker in Alkohol (von 98—99%) mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 47). — Bräunliche amorphe Masse. Sehr zerfliefslich. — Aus der Lösung von Kalk und Baryt in Milchzucker werden durch Alkohol Verbindungen gefällt.

Tetracetylmilchzucker $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *Bildung.* Siehe Oktacetylmilchzucker.

Körnig. Zerfliefslich. Sehr leicht löslich. Rechtsdrehend.

Oktacetylmilchzucker $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben

Tetracetylmilchzucker, beim Kochen von Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Wasser (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 208). Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches von Glukose und Galaktose mit Essigsäureanhydrid (DEMOLE, *B.* 12, 1936). — *Darstellung.* Man erwärmt Milchzucker mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° (HERZFELD, *B.* 13, 266). — Rechtwinklige Täfelchen (aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Aether. — Wird bei 52° weich. Rechtsdrehend, $[\alpha]_D = 31°$. Giebt beim Verseifen mit Alkohol und Baryt Milchzucker. — Reducirt FEHLING'sche Lösung.

7. Diglukose $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Beim Sättigen einer durch Eis gekühlten Lösung von Glukose in absol. Alkohol mit trocknem Chlorwasserstoffgase. — Die Lösung wird erhitzt, im Vacuum über H_2SO_4 verdunstet, der Rückstand mit etwas Baryt gesättigt, wiederholt in Alkohol (94%) aufgenommen und in der Kälte verdunstet, endlich mit Aether gewaschen (GAUTIER, *J.* 1874, 883). — Sehr hygroskopisches Gummi, leicht löslich in Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; nicht gährungsfähig. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ über, der sehr süfs schmeckt, CuO reducirt, aber nur sehr schwer gährt.

Oktacetyldiglukose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Aus Glukosetriacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). — Schmelzp.: 39—40°; spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). Fast unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,870 und bei 10° 0,946Thle. (D.), Giebt beim Verseifen Diglukose. — Durch Erwärmen von Glukose mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° erhielt FRANCHIMONT, (*B.* 12, 1940):

Oktacetyldiglukose, die in blumenkohlartigen Gruppen (aus Aether) krystallisirte, bei 100°, schmolz, stark rechtsdrehend war und sich leicht in Aether löste. Nach HERZFELD (*B.* 13, 266) schmilzt dieser Körper bei 134°.

8. Hydrocellulose $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. S. 588.

9. Arabinsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. S. 598.

XXXVII. Einzelne Zuckerarten.

1. Raffinose $C_9H_{16}O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In der Melasse des Rübenzuckers (LOISEAU, *Bl.* 26, 365). — Krystalle, ohne süfsen Geschmack. Stärker rechtsdrehend als Rohrzucker. Verliert das Krystallwasser bei 140°. 1 Thl. löst sich in 7 Thln. Wasser von 20°; in jedem Verhältniss in kochendem Wasser. 1 Liter Alkohol (von 90%) löst bei 20° 1 g Raffinose.

2. Inaktive Raffinose. *Vorkommen.* Im Rohrzucker; in der Melasse des Rübenzuckers (MÜNTZ; GIRARD, LABORDE, *B.* 9, 350). — Nicht krystallisirbar. Optisch-inaktiv. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — Durch Vermischen von 500 g weifsem Honig mit 1 Liter Alkohol (von 90%) und Abkühlen auf 0° erhielt MAUMENÉ (*J.* 1874, 794) einen Niederschlag, der sich in Wasser fast vollkommen löste und optisch-inaktiv war.

3. Indiglucin $C_6H_{10}O_6$. *Bildung.* Bei der Spaltung von Indikan durch verdünnte Schwefelsäure oder Alkalien. $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (Indikan) + $2H_2O$ = $3C_6H_{10}O_6$ (Indiglucin) + C_8H_5NO (Indigblau) (SCHUNCK, *J.* 1858, 470). — Syrup. Nicht gährungsfähig.

$C_6H_{10}O_6.2PbO$ (im Vacuum getrocknet). *Bildung.* Beim Fällen von Indiglucin mit ammoniakalischem Bleiacetat.

4. Carminzucker $C_6H_{10}O_5$ (bei 50°), $C_6H_8O_4$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Kochen von Carminsäure mit verdünnter Schwefelsäure. $C_{17}H_{18}O_{10}$ (Carminsäure) + $2H_2O$ = $C_6H_{10}O_5$ (Carminzucker) + $C_{11}H_{12}O_7$ (Carminroth) (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 143, 330). — Amorph, weich, hygroskopisch. Optisch-inaktiv. Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung. Nicht gährungsfähig. In Alkohol nur spurenweise löslich.

5. Methylenitan $C_7H_{14}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, beim Kochen von Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ mit Kalkwasser. $8C_3H_6O_3 = 3C_7H_{14}O_6 + 3C$

sättigt das Produkt mit CO_2, verdunstet zum Syrup und nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf (BUTLEROW, *A.* 120, 296). — Nicht krystallisirbar, optisch-inaktiv, reducirt FEHLING'sche Lösung. Nicht gährungsfähig. Identisch mit polymerem Trioxymethylen $C_6H_{12}O_6$ (S. 227.(?)

6. Zucker aus Oxaläther (?) Unter den Produkten der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther soll sich nach LÖWIG (*J.* 1861, 600) gährungsfähiger Zucker befinden, was BRUNNER (*B.* 12, 549) bestreitet.

XXXVIII. Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$.

Als Kohlenhydrate bezeichnet man meist speciell die Körper der Formel $C_6H_{10}O_5$. Dieselben sind fest, nicht flüchtig und gehen beim Behandeln mit Mineralsäuren in die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$, besonders in Glukose über. Da bei diesen Umwandlungen häufig mehr als ein Körper entsteht, so dürfte die Formel der Kohlenhydrate eine complicirtere sein als $C_6H_{10}O_5$. Diese ist nur der einfachste Ausdruck der Analyse. Wahrscheinlich sind die Kohlenhydrate nicht als Isomere, sondern als Polymere, zu betrachten.

Die Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$ sind indifferenter als die Zuckerarten. Mit Basen verbinden sie sich viel schwerer. Dagegen gelingt es leicht Verbindungen mit Säuren darzustellen, z. B. beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid. Aus der Zusammensetzung der gebildeten Verbindungen folgt, dass in den Kohlenhydraten $C_6H_{10}O_5$ drei Hydroxyle vorhanden sind $C_6H_{10}O_5 = C_6H_7O_2(OH)_3$. — Bei der Oxydation mit Salpetersänre liefern die Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$: Oxalsäure, Zuckersäure und Schleimsäure.

1. Cellulose $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Ueberall im Pflanzenreiche verbreitet: die Membran der Pflanzenzellen besteht wesentlich nur aus Cellulose. Die Form, das äußere Ansehen der Cellulose verschiedenen Ursprunges, ist ein verschiedenes, (z. B. Flachs, Hanf, Baumwolle, Hollundermark), chemisch hat man es aber immer mit einer und derselben Substanz zu thun. Die natürlich vorkommende Cellulose ist fast nie rein, sie ist vermengt mit ihren eigenen Umwandlungsprodukten in der Pflanze, mit Stoffen, welche aus dem Zellinhalt in die Membranen einwandern, ferner mit stickstoffhaltigen Stoffen und ganz besonders mit Aschenbestandtheilen. Im Holz ist die Cellulose innig gemengt mit Lignin.

Vorkommen von Cellulose im Thierreich: s. Tunicin. *Bildung.* Drupose liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, neben anderen Stoffen, Cellulose (ERDMANN, *A.* 138, 10). Ebenso entsteht Cellulose aus Lignose (S. 590). — Bei der Cellulosegährung des Rohrzuckers, welche im Rübensafte beobachtet worden ist und durch Rapssamen hervorgerufen werden kann (DURIN, *J.* 1876, 947). — *Darstellung.* Man behandelt Pflanzenstoffe, wie Baumwolle, Flachs, Hanf, Pflanzenmark u. s. w. nach einander mit Aether, Alkohol, Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Es bleibt dann eine mehr oder weniger aschehaltige Cellulose zurück. — Behandelt man sogenanntes schwedisches Filtrirpapier mit verdünnter Flusssäure, so hinterbleibt aschenfreie Cellulose (FELLENBERG, *J.* 1854, 648).

Zur Reindarstellung der Rohcellulose benutzt man ihre Beständigkeit gegen ein Gemenge von Kaliumchlorat und verdünnte Salpetersäure, welches die beigemengte Lignose zerstört (SCHULZE, *J.* 1857, 491). 1 Thl. (vorher mit Aether und Alkohol extrahirte) Cellulose bleibt 12—14 Tage lang, bei höchstens 15°, mit 0,8 Thln. $KClO_3$ und 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,10), im verstöpselten Glase stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, wäscht erst mit kaltem und hierauf mit heißem Wasser aus und digerirt die Cellulose ³/₄ Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. käuflichen Ammoniak, 50 Thle. H_2O) bei 60°. Man wäscht endlich mit Wasser, Alkohol und Aether (HENNEBERG, *A.* 146, 130).

Amorph. Spec. Gew. der Baumwolle = 1,27, des Flachses = 1,45 (KOPP, *A.* 35, 39). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Kupferoxydammoniak (SCHWEIZER's Reagenz) (SCHWEIZER, *J.* 1857, 247). Die Löslichkeit wird durch Gegenwart von Salzen vermindert. Zur Bereitung von SCHWEIZER's Reagenz fällt man eine mit Salmiak versetzte Kupfervitriollösung mit Natronlauge und trägt das gefällte und sorgfältig ausgewaschene Kupferoxydhydrat so lange in Ammoniak ein, als sich Ersteres noch löst (NEUBAUER, *Fr.* 14, 196). Baumwolle u. s. w. löst sich ziemlich leicht in einer solchen Kupferlösung; die Lösung kann mit Wasser verdünnt und filtrirt werden. Aus ihr wird die Cellulose durch Säuren (selbst CO_2), Salze (NaCl..) Zucker und sehr viel

Wasser ausgefällt. Die natürlich vorkommenden Pflanzenmembranen widerstehen oft hartnäckig der Wirkung des Kupferoxydammoniaks, infolge ansehnlicher Beimengungen. Erst nach dem Entfernen der Letzteren löst sich die Membran in Kupferoxydammoniak. — Cellulose löst sich nicht in Nickeloxydulammoniak (Unterschied der Cellulose von der in Kupferoxydammoniak löslichen Seide (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21).

Die Cellulose ist sehr widerstandsfähig gegen Reagenzien. Ein Faulen der Cellulose (z. B. im Holz) wird nur hervorgerufen durch die Beimengungen an stickstoffhaltigen organischen Substanzen u. s. w. — Schwedisches Filtrirpapier bräunt sich bei 210° nur sehr langsam. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird es aber schon bei 200° stark gebräunt, indem gleichzeitig CO_2, Ameisensäure, Brenzkatechin (HOPPE, *B.* 4, 15) und etwas Glukose (MULDER, *J.* 1863, 567) gebildet werden. — Cellulose löst sich in conc. Schwefelsäure, dabei in Amyloïd übergehend. Wird die mit Wasser verdünnte Lösung zum Kochen erhitzt, so bilden sich Dextrin und schliesslich Glukose (Darstellung von Weingeist aus Holz) (BÉCHAMP, *A.* 100, 367). In ähnlicher Weise wirken conc., heisse Chlorzinklösung (BARRESWIL, RILLIET, *J.* 1852, 657) und conc. Salzsäure (BÉCHAMP) auf Cellulose. —

Nachweis der Cellulose. 1. Dieselbe ist durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln charakterisirt; 2. durch ihr Verhalten gegen $KClO_3$ und Salpetersäure; 3. durch die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (Unterschied von Stärke). — 4. Man führt Cellulose durch Schwefelsäure oder Chlorzink in Amyloïd über und erkennt Letzteres an der Blaufärbung durch Jod. Zu diesem Zweck versetzt man 100 Thle. einer wässrigen Chlorzinklösung (spec. Gew. = 1,8) mit 6 Thln. KJ und so viel Jod, als sich zu lösen vermag. Die Pflanzenmembranen färben sich mit diesem Reagenz sofort blau oder violett. Stark verholzte oder verkorkte Membranen müssen erst durch Kochen mit Salpetersäure und Kali gereinigt werden (RADLKOFER, *A.* 94, 332).

Quantitative Bestimmung. Man verfährt wie bei der Darstellung von reiner Cellulose (Waschen mit Alkohol und Aether, Behandeln mit $KClO_3$ und HNO_3 u. s. w.). Das Verfahren ist sehr zeitraubend und liefert zu niedere Resultate, weil ein Theil der Cellulose zerstört wird. — 1 g der bei 100° getrockneten Substanz wird mit 40 ccm sehr verd. Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure von 1,16 spec. Gew. zu 1 Liter verdünnt) 7—8 Stunden lang im Rohr auf 140—145° erhitzt. Das Ungelöste wäscht man mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether. Es enthält dann noch Aschenbestandtheile beigemengt (PILLITZ, *Fr.* 11, 57). — 2 g bei 110—115° getrockneter Substanz werden mit einem Gemisch von Benzol und starkem Alkohol ausgezogen und dann mit Wasser oder sehr verdünntem Ammoniak ausgekocht. Man übergiesst nun die Substanz mit 100 ccm Wasser und setzt so lange je 5—10 ccm Bromwasser (4 ccm Brom in 1 Liter Wasser) hinzu, bis die Flüssigkeit nach 12—24stündigem Stehen noch gelb erscheint. Dann wäscht man mit Wasser und erwärmt mit einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 2 ccm NH_3 fast zum Sieden. Die filtrirte und gewaschene Masse wird nun aufs neue mit Bromwasser behandelt, wieder mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen u. s. w., bis Bromwasser und Ammoniak keine Färbung der Flüssigkeit mehr hervorbringen (HUGO MÜLLER in HOFMANN's Bericht über d. Entwickel. d. chem. Ind. 2, 27).

Verbindungen der Cellulose. Baumwolle in Natronlauge (spec. Gew. = 1,342) eingetaucht, nimmt constant etwa 10% Natron auf, entsprechend der Formel $2C_6H_{10}O_5.NaOH$. — Ebenso werden aus conc. Kalilauge 15% K_2O aufgenommen = $2C_6H_{10}O_5.KHO$. Die Verbindungen werden schon durch CO_2 zerlegt (GLADSTONE, *J.* 1852, 823).

$C_6H_{10}O_5.PbO$. *Bildung.* Entsteht langsam bei der Einwirkung von PbO auf eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. — Beim Fällen letzterer Lösung mit Bleizucker erhält man verschiedene Verbindungen von Cellulose mit Bleioxyd (MULDER, *J.* 1863, 566). — Filtrirpapier quillt in Bleiessiglösung auf und bildet $8C_6H_{10}O_5.3PbO$ (VOGEL, *J.* 1858, 481). Man kann daher conc. Bleiessiglösung nicht durch Papier filtriren.

Salpetersaure Cellulose (Schiefsbaumwolle, Pyroxylin). *Bildung.* Beim Behandeln von Cellulose (Baumwolle) mit Salpetersäure, unter verschiedenen Umständen, entstehen salpetersaure Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und Eigenschaften. Das säurereichste Produkt ist $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$ zusammengesetzt. Es ist sehr explosiv und unlöslich in Alkohol oder Aether. (Anwendung in der Sprengtechnik). Bei schwächerer Nitrirung entsteht ein weniger explosibles Präparat, das sich aber leicht in Aetheralkohol löst (Colloxylin; Darstellung von Collodium). Die Schiefsbaumwolle wurde 1846 von SCHÖNBEIN entdeckt (Phil. Mag. [3] 31, 7).

Allen Cellulosenitraten sind folgende Eigenschaften gemeinsam (EDER, *B.* 13, 175; vgl. S. 585): 1. Sie geben an Alkalien wechselnde Mengen Salpetersäure ab. 2. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure wird schon in der Kälte fast alle Salpetersäure ausgetrieben. 3. Beim Kochen mit Eisenvitriol und Salzsäure wird aller Stickstoff als Stick-

oxyd entwickelt. (Stickstoffbestimmung im Pyroxylin.) 4. Durch Kaliumsulfhydrat, Zinnoxydulnatron, essigsaures Eisenoxydul wird Pyroxylin in gewöhnliche Cellulose übergeführt. Cellulosenitrate: EDER.

Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung sehr verdünnter, heifser Salpeterschwefelsäure auf Cellulose; beim Behandeln der höheren Nitrate mit Kalilauge oder Ammoniak (EDER; BÉCHAMP, *J.* 1852, 659; 1855, 684). — *Darstellung.* Man löst 2—4 g Collodiumwolle in 100 ccm Aetheralkohol und setzt 2—3 mal so viel Kali, in Alkohol gelöst, hinzu, als zur Bindung aller Salpetersäure erforderlich ist. Nach 1—2 Stunden wird filtrirt, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit verd. Schwefelsäure gefällt.

Flockiges Pulver, das zu einem gelblichen Gummi eintrocknet. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton, sehr schwer in reinem Aether. Löslich in Kalilauge, unter theilweiser Zersetzung und Bildung einer braunschwarzen, gummösen Masse. — Verpufft bei 175°. Schwer entzündlich. Die ätherisch-alkoholische Lösung hinterlässt, beim Verdunsten auf einer Glasplatte, eine opake, milchig-trübe, mürbe Collodiumhaut. (Charakteristisch; — Nachweis von Dinitrat im Pyroxylin.)

Trinitrat $C_{12}H_{17}(NO_3)_3O_7$ und Tetranitrat $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$ entstehen neben einander bei kurzer Behandlung (5—15 Min.) von Baumwolle mit (gleichen Volumen) Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Eine Trennung der beiden Nitrate gelang nicht (EDER).

Das **Trinitrat** löst sich leicht in Essigäther, Holzgeist und kochendem Eisessig. Es löst sich langsam in kaltem, absoluten Alkohol (Trinitrat nach GLADSTONE: *J.* 1852, 660; BÉCHAMP, *J.* 1855, 683). Tri- und Tetranitrat werden von Kalilauge oder Ammoniak in Dinitrat verwandelt.

Das **Tetranitrat** ist in Alkohol oder Aether unlöslich, löst sich aber leicht in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, in einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol oder Essigsäure und Aether. Langsam löslich in kochendem Eisessig.

Pentanitrat $C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben wechselnden Mengen von Tetra- oder Hexanitrat, beim Behandeln von Baumwolle mit Schwefelsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte. Rein erhält man dasselbe durch Zerlegen des Hexanitrates mit Schwefelsäure (EDER). — *Darstellung.* Man löst Cellulosehexanitrat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) bei 40—60°, kühlt auf 0° ab und fällt die filtrirte Lösung mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,840) bei 0°. Das Gemenge wird in viel Wasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser und schliefslich einmal mit Alkohol gewaschen. Er wird dann in Aetheralkohol gelöst und mit Wasser gefällt (EDER). — Unlöslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Aetheralkohol und in Essigäther. Wird von Kalilauge in Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$ übergeführt. Wenig löslich in kalter Essigsäure.

Hexanitrat $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$. *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Baumwolle bleibt 24 Stunden lang in einem auf 10° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) liegen. Sie wird dann mit Wasser gewaschen und zuletzt mit einem Gemisch von 1 Thle. Alkohol (von 95%) und 3 Thln. Aether, so lange noch niedrigere Nitrate ausgezogen werden (EDER; vrgl. ABEL, *J.* 1876, 1111; CRUM; KERCKHOFF, REUTER, u. a. *J.* 1847/48, 1133). — Der Baumwolle ähnliche Masse. Entzündet sich bei 160—170°. Explosiv. Unlöslich in Aether, absolutem Alkohol, Eisessig, Essigäther. Löst sich langsam in sehr viel Aceton. — Völlig säurefreies Hexanitrat zersetzt sich nur spurenweise bei 100°. Wird es mit Sodalösung gewaschen, so ist es jahrelang haltbar (EDER; ABEL, *J.* 1867, 913; auch *J.* 1866, 861).

Käufliches Pyroxylin. Die eigentliche Schiefsbaumwolle (zu Explosionen) besteht aus Cellulosehexanitrat. Die käuflichen Colloxyline (zur Photographie) bestehen aus den niedrigeren Nitraten (meist Tetra- und Pentanitrat). Das durch blofses Nitriren von Baumwolle bereitete Pyroxylin ist nicht sehr haltbar. Es zersetzt sich bei längerem Aufbewahren freiwillig unter Entwickelung salpetriger Dämpfe, besonders im Sonnenlichte (GLADSTONE, *J.* 1852, 660; HOFMANN, *A.* 115, 283). Wiederholt sind freiwillige Explosionen des aufbewahrten Pyroxylins vorgekommen (MAUREY, *J.* 1849, 471). Unter den Produkten der Selbstzersetzung von Pyroxylin sind CO_2, Ameisensäure (BONET, *J.* 1861, 713), Oxalsäure und Gummi (HOFMANN; LUCA, *J.* 1861, 713) nachgewiesen worden.

Pyroxylin nach LENK (*J.* 1864, 796). Die Baumwolle wird in Strängen zu 3 Unzen kurze Zeit in kochende Potaschelösung getaucht, dann gewaschen und getrocknet. Je 2 Stränge werden einige Minuten lang in das 300 fache Gewicht einer abgekühlten Salpeterschwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure [spec. Gew. = 1,485] und 3 Thle. Schwefelsäure [spec. Gew. = 1,84]) getaucht, dann etwas abgepresst und 48 Stunden lang in frischer Salpeter-

schwefelsäure gelassen. Das erhaltene Pyroxylin wird ausgeschleudert, anhaltend mit Wasser gewaschen, in eine kochende Potaschelösung getaucht und wieder mit Wasser gewaschen.

Comprimirtes Pyroxylin nach ABEL (*J.* 1871, 1030). Dieses sehr haltbare Präparat wird bereitet durch 24stündiges Eintauchen von 1 Thl. sorgfältig getrockneter Baumwolle in 10 Thln. eines Gemisches von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,85). Die Masse wird gewaschen, im Holländer wie Papiermasse zerkleinert, hierauf mit heifsem Wasser gewaschen und durch hydraulische Pressen in cylindrische Stücke geformt. Angezündet brennt das gepresste Pyroxylin ruhig ab, wie Zunder. Es explodirt nur bei der Entzündung durch Knallquecksilber. (Anwendung in Torpedos u. s. w.)

Colloxylin. Das für die Zwecke der Photographie (zu Collodium) bestimmte Pyroxylin bereitet man nach MANN (*J.* 1853, 547) durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein höchstens 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830—1,835). Das Gemenge bleibt 24 Stunden lang bei 28—30° stehen und wird hierauf mit Wasser gewaschen. Es löst sich in einer Mischung von 7—8 Thln. gewöhnlichem, wasserhaltigen Aether und 1 Thl. Alkohol leicht auf. Nach HADOW (*J.* 1854, 626) ist ein solches Colloxylin Tetranitrocellulose $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_6$. — Vorschrift von LUCHS: *J.* 1862, 467. — Nach SUTTON (*J.* 1862, 468) gewinnt man ein in absol. Alkohol (ohne Aetherzusatz) lösliches Präparat durch 5 Minuten langes Eintauchen von Baumwolle in ein 80° warmes Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäure (1,83) und 3 Thln. Salpetersäure (1,4).

Pyroxylin explodirt beim Schlag mit dem Hammer oder beim Erhitzen auf etwa 150° (ABEL). Die lockere Schiefsbaumwolle brennt angezündet ohne Explosion ab. Man kann sie gefahrlos auf der Hand abbrennen; sie verbrennt auf Schiefspulver, ohne dieses zu entzünden. Verbrennungsprodukte des Pyroxylins in verschlossenen: KAROLYI, *J.* 1863, 745, in luftverdünnten Räumen: ABEL, *J.* 1864, 801. — Entzündet man mit CS_2, Aether, Benzol... getränktes Pyroxylin, so brennen nur die Flüssigkeiten ab, ohne dass das Pyroxylin explodirt (BLEEKRODE, *J.* 1871, 1030). Ein Stück Phosphor schmilzt und siedet in dem brennenden, angefeuchteten Pyroxylin, ohne selbst zu verbrennen (ABEL, *J.* 1871, 1030). — 1 Kilo Schiefsbaumwolle entwickelt beim Verbrennen 0,853 Kilo Gase (= 720 Liter bei 0° und 760 mm) und entwickelt 1056,3 Calorien (ROUX, SARRAU, *J.* 1873, 1030, vrgl. HECKER, SCHMIDT und TESCHEMACHER, PORRET, *J.* 1847/48, 1141). Pyroxylin (Hexanitrat) löst sich nicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Kupferoxydammoniak (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 26); löst sich in Essigäther (SCHÖNBEIN, BÖTTGER, *J.* 1847/48, 1134), in Holzgeist (PLESSY, SCHLUMBERGER, *J.* 1853, 550). Löst sich bei 80—90° in conc. Salpetersäure (VRIJ, *J.* 1847/48, 1139; PORRET, *J.* 1847/48, 1138); in conc. Salzsäure, in der Wärme, unter Zersetzung (BÉCHAMP, *J.* 1855, 684). Löst sich leicht in conc. Schwefelsäure und selbst in Säure vom spec. Gew. = 1,5—1,7. Die Lösung entwickelt bei 100° viel CO_2 und NO (KERCKHOFF, REUTER, *J.* 1847/48, 1137). Bleibt die Lösung kalt stehen, so enthält sie nach einigen Stunden Celluloseschwefelsäure. — Nach BÉCHAMP (*J.* 1855, 687) löst sich Pyroxylin nicht in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4.H_2O$; 24 Stunden damit in Berührung, wird aber Salpetersäure abgeschieden. — Beim Schütteln mit viel conc. Schwefelsäure und Quecksilber entweicht aller Stickstoff als NO (Analyse des Pyroxylins: CRUM, *J.* 1847/48, 957, vrgl. Nitroglycerin). Von Eisenchlorür wird Pyroxylin in Cellulose übergeführt (BÉCHAMP, *J.* 1853, 550; 1855, 686); ebenso durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat (HADOW, *J.* 1854, 626). — Pyroxylin löst sich bei 10 Minuten langem Kochen mit einer conc. Zinnoxydulnatronlösung völlig auf. Aus der Lösung wird durch Salzsäure regenerirte Cellulose niedergeschlagen. Cellulose ist unlöslich in Zinnoxydulnatron, man kann also durch dieses Reagenz das Pyroxylin auf einen Gehalt an freier Cellulose prüfen (BÖTTGER, *Fr.* 13, 339). — Pyroxylin löst sich beim Erwärmen in Kali- oder Natronlauge unter Bildung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Alkali. Bei längerer Einwirkung entstehen organische Säuren. Auch Ammoniak wirkt Salpetersäure entziehend.

Anwendung des Pyroxylins. Die im Jahre 1846 angestellten Schiefsversuche fielen ungünstig aus. Man fand die Gasentwickelung bei der Explosion zu plötzlich und daher gefährlich für die Geschütze. Auch sollten die auftretenden salpetrigen Dämpfe das Metall stark angreifen. Günstigere Versuche erhielten in neuerer Zeit LENK (*J.* 1864, 797) und RUSSEL (*Bl.* 3, 468). Die Hauptanwendung des Pyroxylins findet in der Sprengtechnik statt. — Celluloïd ist ein inniges Gemenge von Pyroxylin und Campher, das durch warmes Pressen gedichtet wird. Es wird bei 125° plastisch und lässt sich in beliebiger Weise formen. Man färbt es und verwendet es an Stelle von Elfenbein, Bernstein u. s. w. (*Wagner, Jahresb.* 1878, 1162). — Collodium wird durch Auflösen schwach nitrirter Cellulose (Dinitrocellulose) in Aetheralkohol bereitet. Das Collodium der

graphen erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Colloxylin in 25 Thln. Alkohol (95%) und 25 Thln. Aether. Es wird dann noch mit der alkoholischen Lösung der Jodüre und Bromüre (CdJ_2, $CdBr_2$..) versetzt. — Das Collodium der Apotheken stellt man dar durch Auflösen von 1 Thl. Colloxylin in 3 Thln. Alkohol und 18 Thln. Aether. Um die Collodiumüberzüge elastischer zu machen, wird das Collodium mit etwas Ricinusöl u. s. w. versetzt. — Durch Uebergiefsen der inneren Wand eines Kolbens mit Collodium, Ausblasen des Aethers und Ausziehen der Luft lassen sich kleine Luftballons darstellen. Das Collodium hinterlässt beim Verdunsten eine zusammenhängende, durchsichtige Haut von reinem Colloxylin (Dinitrocellulose?). Durch Zusatz von Wasser fällt das Colloxylin aus dem Collodium strukturlos aus. Es ist unlöslich in Kupferoxydammoniak, aber löslich in Aether und Alkohol.

Nach BLONDEAU (*J.* 1864, 569; 1865, 595) absorbirt Pyroxylin Ammoniakgas und erzeugt die Verbindungen $C_{12}H_{20}(NO_2)_5(NH_2)O_{11}$, $C_{12}H_{19}(NO_2)_5(NH_2)_2O_{10}$, $C_{12}H_{16}(NO_2)_3(NH_2)_5O_7$ (?) u. s. w.

Celluloseschwefelsäure $C_{18}H_{20}O_{10}(SO_3)_2$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Baumwolle in conc. Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Sättigen mit $PbCO_3$ u. s. w. (BLONDEAU, *Berz. Jahresb.* 25, 582; MARCHAND, *Berz. J.* 26, 615). — Die freie Säure ist ein zerfliefslicher Syrup. Sie zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Dextrin und Schwefelsäure (BL.). Die Salze sind amorph. Calciumsalz: $C_{18}H_{18}S_2O_{16}.Ca$ (nach BLONDEAU), $C_{33}H_{48}SO_{13}.Ca_2$ (nach MARCHAND). — Pyroxylin löst sich in kalter conc. Schwefelsäure unter Abgabe von Salpetersäure und Bildung einer Celluloseschwefelsäure (GINTL. *Z.* 1869, 703).

Nach FEHLING (*A.* 53, 135) kommt der Celluloseschwefelsäure eine wechselnde Zusammensetzung zu. Sie soll identisch sein mit dem Produkte der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Stärke und beim Behandeln mit Wasser in Schwefelsäure und Glukose zerfallen. Dem widerspricht die Angabe von BLONDEAU (s. o.).

Triacetylcellulose $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* 1 Thl. Cellulose (Baumwolle, Filtrirpapier) wird mit 6—8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in conc. Essigsäure. Wird von Alkalien leicht zerlegt in Essigsäure und Cellulose. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Lässt man kleinere Mengen (2 Thle.) Essigsäureanhydrid auf Cellulose einwirken, so erhält man Mono- und Diacetylcellulose. — Durch Behandeln von Filtrirpapier mit Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure erhielt FRANCHIMONT (*B.* 12, 1941) acetylirte Triglukose $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$ (?), die aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirte, bei 212° schmolz, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether löste.

Papierfabrikation. Dieselbe bezweckt die Herstellung einer möglichst reinen Cellulose, deren Cohäsion dabei völlig zerstört wird. Das geeignetste Rohmaterial sind Lumpen (Baumwolle- und Leinenabfälle), da diese schon ziemlich reine Cellulose repräsentiren und durch den Gebrauch genügend mürbe gemacht worden sind. Die rohen Lumpen werden mit der Hand sortirt, weil der wechselnde Zustand der Reinheit und Färbung derselben eine verschiedene Reinigung erfordert. Die sortirten Lumpen werden in grobe Stücke zerschnitten und dann in einer Siebmaschine (eine sechs- oder achteckige mit Drahtnetz überzogene Trommel, die sich um ihre Längsachse dreht) von anhängendem Schmutz befreit. Es folgt nun das Waschen der Lumpen mit Wasser und Sodalösung und hierauf das Kochen mit Natronlauge, unter Druck. Die Lumpen werden alsdann im Holländer grob zerfasert und dadurch in Halbzeug verwandelt. Das nicht allzu nasse Halbzeug wird in Kammern der Wirkung des Chlorgases ausgesetzt, alsdann gewaschen, zuletzt unter Zusatz von Antichlor (Na_2SO_3, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$) und nun im Ganzzeugholländer möglichst fein zerfasert, d. h. in Ganzzeug umgewandelt.

Die Holländer bestehen aus einer in einem Kasten befindlichen Welle, an deren Peripherie Messer angebracht sind. Unterhalb der Welle befindet sich eine Reihe feststehender Messer. Der Kasten wird mit Wasser angefüllt, die Lumpen hineingebracht und die Welle in lebhafte Rotation versetzt. Die Lumpen werden (längs einer schiefen Ebene) den Messern zugeführt und hier zerkleinert. Dabei wird fortwährend neues Wasser dem Holländer zugeführt und das schmutzige Wasser abgeleitet.

Handelt es sich um die Herstellung von ungeleimtem Papier (Filtrirpapier, Zeitungspapier), so ist der Papierbrei nunmehr genügend vorbereitet, um auf der Papiermaschine in Papier verwandelt zu werden. Bei den geleimten Papieren erfolgt vorher noch ein Weifsen, durch Zusatz von Füllstoffen (Kreide, Gyps, Thon und Baryumsulfat in Teigform; Letzteres besonders für Kartons und Tapetenpapier), und dann das Blauen durch Zusatz von Schmalte oder Ultramarin. Alle diese Stoffe werden dem Ganzzeuge im Holländer zugesetzt. Dort erfolgt auch das Leimen, welches man in der Weise bewirkt,

dass Harzseife (dargestellt durch Auflösen von Harz in Soda und Einkochen der Lösung), in Wasser gelöst und mit etwas Stärke versetzt, in den Holländer gebracht wird. Nach einiger Zeit giebt man Alaun oder besser Aluminiumsulfat hinzu und verursacht dadurch die Fällung von freier Harzsäure, welche die schützende Decke auf dem Papier bildet (Wurster, *B.* 10, 1794).

Das vollständig hergerichtete Ganzzeug kommt endlich mit der erforderlichen Menge Wasser in die Zeugbütte, wo es in Bewegung erhalten wird, um stets in gleicher Mischung zu bleiben. Daselbst befinden sich Vorrichtungen (Sandfänger, Knotenfänger), welche Verunreinigungen zurückhalten, und ein Regulator, welcher den Zufluss der Masse auf die Papiermaschine regelt. In dieser kommt der Papierbrei zunächst auf ein Metalltuch, das über Saugwannen geht, in welchen das meiste Wasser durch hydraulischen Druck abgesogen wird. Ein weiterer Theil des Wassers wird durch mit Filz übergezogene Pressen entfernt, zwischen welchen das unausgesetzt sich bildende Papierblatt hindurchgeht. Es tritt hierbei vom Metalltuch auf ein Filztuch ohne Ende über. Der Rest des Wassers entweicht beim Ueberleiten des Papierbogens über grofse, hohle, durch Dampf geheizte Walzen. Das Papier passirt nun noch Glättwalzen und wird schliefslich auf einer Haspel aufgerollt.

Zuweilen wird das fertige Papier noch einer nachträglichen Leimung unterworfen, indem man es durch eine Auflösung von thierischem Leim hindurch zieht und dann trocknet. Das Satiniren des Papiers erfolgt durch Pressen zwischen gusseisernen Walzen, oder indem man die einzelnen Bogen zwischen Zinkplatten schichtet und dann durch ein Walzwerk gehen lässt. Bei der Fabrikation des Hand- oder „Büttenpapieres“ wird die fertig vorbereitete Papiermasse auf einen Rahmen geschöpft, der auf der einen Seite mit einem Metalldrahtgewebe überzogen ist und dann auf ein Filztuch übertragen wird. Die Wasserzeichen werden mittelst Metalldraht auf das Drahtgewebe aufgewebt (bei der Papiermaschine geschieht dies auf der ersten Walzenpresse). Es schlägt sich an diesen Stellen eine geringere Menge Papierbrei nieder, wodurch das Papier durchscheinend wird.

Da der Bedarf an Papier weit gröfser ist als das jährliche producirte Quantum an Lumpen, so ist die Papierfabrikation schon seit Jahren gezwungen, sich nach Surrogaten umzusehen. Trotz der weiten Verbreitung der Cellulose ist aber nicht jede Pflanze zur Papierbereitung geeignet. Pflanzenzellen, welche eine glatte, gedrückte, runde oder abgeflachte Form besitzen, geben nur eine schwammige, zusammenhanglose Masse. Eine feste Verfilzung ist nur möglich bei Membranen, deren Länge ihre Breite um ein möglichst Vielfaches übertrifft. Dabei brauchen die Fasern durchaus keine bedeutende Länge zu besitzen.

Die am meisten angewandten Surrogate sind Holz, Stroh und Espartogras. — Das Holz wird zerkleinert („geschliffen“) und dann unter Druck mit Aetznatron gekocht. Hierbei lösen sich die stickstoffhaltigen Beimengungen, Harze, Lignin u. s. w. Man bleicht dann das Holzzeug und benutzt es nicht für sich, sondern nur als Zusatz zu den Lumpen.

Aus Stroh gewinnt man durch Einweichen in Wasser, Kochen mit Kalkmilch und Zerfasern im Holländer ein Papierzeug, aus welchem das (brüchige) gelbe Packpapier (für Zündhölzchen, Eisenwaaren) bereitet wird. Um es für feinere Papiersorten zu verwerthen, muss es mit Natron, unter Druck, gekocht werden. Die Beimengungen lassen sich aus dem (kieselreichen) Stroh leichter entfernen als aus Holz. — Aehnlich wie aus Stroh, geschieht die Gewinnung eines Rohstoffes aus dem Espartogras, einer in Spanien und Nordafrika äufserst verbreiteten Binsenart (Stipa tenacissima L.). Das Esparto enthält weniger Kieselerde als das Stroh. Andere Papiersurrogate: H. Müller, *Hofmann's Bericht*, 2, 76.

Das sog. „Reispapier“ wird nicht aus Reis bereitet, sondern aus dem Mark der auf Formosa wachsenden Pflanze Aralia papyrifera. Das Mark wird durch grofse Messer in papierdünne Scheiben geschnitten.

Zur Darstellung von Pergamentpapier zieht man ungeleimtes Papier 5—20 Sekunden lang durch Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,66 (1 Vol. Vitriolöl, $^1/_2$ Vol. Wasser), wäscht dann mit Wasser, schliefslich unter Zusatz von etwas Alkali (Ammoniak). Durch die Schwefelsäure wird das Papier oberflächlich in Amyloïd umgewandelt (s. dieses). Es erhält dadurch Eigenschaften, welche gestatten, dasselbe an Stelle von thierischer Blase zu gebrauchen. Das Pergamentpapier ist äufserst resistent. In Wasser aufgeweicht, lässt es sich wie thierische Blase zum Ueberbinden von Flaschen benutzen. Durch die Poren des Pergamentpapiers diffundiren colloïdale Substanzen ebenso langsam hindurch, wie durch thierische Blase. (Anwendung des Pergamentpapiers zur Dialyse.) Vor der thierischen Blase besitzt das Pergamentpapier — ausser seiner Billigkeit — noch den Vorzug, nicht zu faulen. (Pergamentpapierschläuche zur Wurstfabrikation u. s. w.)

Zusammensetzung von Papiersurrogaten (H. MÜLLER, *Hofmann's Bericht*, 2, 97, 150).

	Wasser	Cellulose	Fett, Wachs	in Wasser löslich	in Wasser unlöslich,	darin Asche:
Stroh (Weizen)	10,39	49,17	1,58	8,52	30,34	
Esparto	8,45—10,30	47,55—50,19	2,15—2,72	10,05—12,02	25,73—30,53	3,34—3,72
Birke	12,48	55,52	1,14	2,65	28,21	
Buche	12,57	45,47	0,41	2,41	39,14	
Eiche	13,12	39,47	0,91	12,20	34,30	
Erle	10,70	54,62	0,87	2,48	31,33	
Linde	10,10	53,09	3,93	3,56	29,32	
Kiefer	12,87	53,27	1,63	4,05	28,18	
Pappel	12,10	62,77	1,37	2,88	20,88	
Tanne	13,87	56,99	0,97	1,26	26,91	
Weide	11,66	55,72	1,23	2,65	28,74	

Hydrocellulose (Amyloïd?) $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Verweilen von Cellulose in Schwefelsäure von 45° (BAUMÉ) oder in Salzsäure von 21° (B.) (GIRARD, *B.* 9, 65). Entsteht auch bei der Einwirkung von gasförmigem HCl, HBr und HJ auf Cellulose (GIRARD, *Bl.* 34, 507). Die Cellulose ändert bei dieser Behandlung kaum ihr Aeufseres, ist aber sehr zerreiblich geworden. Das Produkt ist sehr oxydirbar und nimmt schon bei 50° allmählich Sauerstoff auf. Es löst sich beim Erwärmen in 1procentiger Kalilauge zu einer gelben Flüssigkeit, die reducirende Eigenschaften besitzt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht gewöhnliches Pyroxylin. Auf der Bildung von Hydrocellulose beruht das Wegbeizen von Cellulose aus der Wolle (bei der Tuchfabrikation), durch Behandeln des Tuches mit Schwefelsäure, Chloraluminium u. s. w. Mit Hydrocellulose wahrscheinlich identisch ist das Amyloïd, welches man durch Lösen von 1 Thl. Baumwolle in 30 Thln. verdünnter Schwefelsäure (4 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) und Fällen der Lösung mit Wasser erhält (FERWER, *Dingler, Pol. J.* 159, 218). Es quillt in Wasser auf, löst sich in Kupferoxydlösung, färbt sich mit Jodlösung, wie Stärke, blau (Reaktion auf Cellulose). Die Blaufärbung verschwindet durch Wasserzusatz.

Auf der Entstehung von Amyloïd beruht die Darstellung des Pergamentpapiers. Die äufserste Celluloseschicht des Papiers wird hierdurch in Amyloïd umgewandelt.

Lignin (Holzsubstanz) $C_{18}H_{24}O_{10}$ (?). Das Holz besteht zu etwa gleichen Theilen aus Cellulose und Lignin. Letzteres ist kohlenstoffreicher als Cellulose und wird von Reagenzien viel leichter angegriffen. Durch Behandeln von Holz mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (S. 582) wird die Lignose zerstört, und es bleibt Cellulose rein zurück.

In dieser Weise fand SCHULZE (*Sachsse, Farbstoffe, Kohlenhydrate* . . ., p. 145), dass 100 Thle. Holz bestehen:

	Cellulose	Lignin
Steineiche	45,87	54,13
Erle	47,97	52,03
Hainbuche	48,41	51,59
Akacie	52,94	47,06
Kiefer	58,11	41,89

Da nun nach CHEVANDIER, (*A. ch.* [3] 10, 129) vergl. *J.* 1847/48, 1098) das getrocknete Holz, nach Abzug der Asche, besteht aus:

	C	H	N	O	Asche
Hainbuche	49,48	6,08	0,84	43,60	1,62
Rothbuche	49,89	6,07	0,93	43,11	1,06
Pappel	50,31	6,32	0,98	42,39	—
Birke	50,61	6,23	1,12	42,04	0,85
Eiche	50,64	6,03	1,28	42,05	1,65
Weide	51,75	6,19	0,98	41,08	2,00

so lässt sich die Zusammensetzung des Lignins annähernd zu $C_{18}H_{24}O_{10}$ berechnen (SCHULZE). Durch abwechselndes Behandeln von Pflanzengeweben mit Säuren (verdünnter und concentrirter Salzsäure $H_2SO_4.H_2O$, Kupferoxydammoniak, Kalilauge u. s. w.) hat FREMY, (*Fr.* 18, 354) das Pflanzengewebe in eine Reihe von Bestandtheilen getrennt, die er als Cellulose, Paracellulose (nach dem Behandeln mit Säuren in Kupferoxydammoniak löslich), Metacellulose (in $CuO.NH_3$ überhaupt nicht löslich), Vaskulose (unlöslich in $H_2SO_4.H_2O$, in Kupferoxydammoniak und in Alkalien, löslich in Chlorwasser, Salpetersäure und in Alkalien unter höherem Druck) und Cutose (die feine durchsichtige Aussenhaut der Pflanzen, die sich ganz wie Vaskulose verhält aber in ätzenden und kohlensauren

Alkalien leicht löslich ist) bezeichnet. (Zusammensetzung des Pflanzengewebes: FREMY, *J.* 1859, 529; PAYEN daselbst, FREMY, TERREIL, *J.* 1868, 762; KABSCH in *Sachsse's Farbstoffe* u. s. w. p. 147).

Nachweis von Lignin (im Papier). Lignin wird durch Anilinsulfat gelb gefärbt (SCHAPRINGER, *Fr.* 4, 250). — Noch empfindlicher ist die Reaktion mit Phloroglucin (WIESNER, *Fr.* 17, 511). Man befeuchtet die Substanz mit einer $^1/_2$ procentigen Phloroglucinlösung und fügt 1 Tropfen Salzsäure hinzu. Es tritt eine Rothfärbung ein. Mit gebleichten Papieren gelingt die Reaktion nicht, weil durch das Bleichen das Lignin gerade zerstört wird.

Anwendung des Holzes in der chemischen Industrie.

1. *Zur Darstellung von Holzgeist, Essigsäure u. s. w.* Das Holz wird zu diesem Zweck der trocknen Destillation unterworfen. Da hierbei die für die Eisenindustrie nothwendige Holzkohle gewonnen wird, so sind Holzgeist und Essigsäure eigentlich nur Nebenprodukte der Holzkohlenbereitung.

Die Destillation des Holzes wird in Retorten ausgeführt und die Condensationsprodukte in Reservoire geleitet, in denen sich Holztheer und über diesen der rohe Holzessig absetzen. Gleichzeitig entweichen Gase, die grösstentheils (54,5% bei 360°) aus CO_2 bestehen und daneben CO, CH_4 und schwere Kohlenwasserstoffe enthalten. Nur wenn die Zersetzung bei hoher Temperatur geleitet wird, lässt sich ein brauchbares Leuchtgas (Holzgas) gewinnen (PETTENKOFER, *J.* 1856, 819). In den wässrigen Condensationsprodukten der Holzdestillation ist Holzgeist, Aceton und Essigsäure enthalten, neben Homologen und anderen Säuren (s. Essigsäure).

Während im rohen Holzessig constant dieselben Produkte aufgefunden werden, zeigt der Holztheer eine wechselnde Zusammensetzung, je nach der Natur des angewandten Holzes. So kann zur Bereitung von Juchtenleder nur Theer aus Birkenrinden verwendet werden.

Im Buchenholztheer sind Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, Phenol und Homologe, Methyläther des Brenzkatechins, Homobrenzkatechins, des Pyrogallol und eines Homologen des Pyrogallol nachgewiesen worden.

2. Zur Darstellung von Oxalsäure durch Erhitzen mit Natron und Aetzkali.

3. In der Papierfabrikation.

Conserviren des Holzes. Das Holz vermodert und fault nur infolge seines Gehaltes an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, auf deren Kosten sich in feuchter Erde Gährungs- und Fäulnissprocesse einstellen. Das Conserviren des Holzes kommt daher darauf hinaus, einen Gährungsprocess, welcher durch niedere Organismen hervorgerufen wird, zu verhindern. Daher ist schon das äufsere Verkohlen des Holzes ein recht wirksames Schutzmittel. Kräftiger wirken natürlich mineralische oder organische Gifte, welche den Organismen tödtlich sind. Dahin gehören Zink- und Quecksilbersalze, Carbolsäure u. s. w. Das Conserviren des Holzes (der Bahnschwellen) geschieht jetzt meist durch Erhitzen derselben in luftdichten Cylindern auf etwa 110°, Auspumpen der Luft und Einführen von Chlorzinklösung, Theerölen u. drgl.

Kork und cuticularisirte Membranen. Beide Substanzen sind als Umwandlungsprodukte der Cellulose zu betrachten. Sie sind ziemlich widerstandsfähig gegen Reagenzien. In den Pflanzen kommen sie stark gemengt mit stickstoffhaltigen Substanzen, Wachs u. s. w. vor. Der mit Aether, Alkohol u. s. w. gewaschene Kork (von Quercus suber) hält nach Abzug von Asche:

	1.	2.
C	67,80	65,73
H	8,70	8,33
N	2,30	1,50
O	21,20	24,54
	100,00	100,00

(1) DÖPPING, *A.* 45, 291; — (2) MITSCHERLICH, *A.* 75, 311. Die Korksubstanz ist also viel kohlenstoffreicher als Cellulose. Durch Behandeln derselben mit Säuren hinterlässt sie einen Rückstand von Cellulose (aus Kork 2,55%, MITSCHERLICH). Beim Behandeln von Korksubstanz mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Korksäure. Bestandtheile der Korksubstanz (CUTIN u. s. w.): FREMY, *J.* 1859, 536; PAYEN, *J.* 1859, 537.

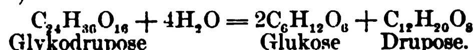
Lignose $C_{18}H_{26}O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, beim Kochen von Glykolignose (gereinigtes Tannenholz) mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure [spec. Gew. = 1,12] und 2 Vol. Wasser) (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 224).

$$\underset{\text{Glykolignose}}{C_{30}H_{46}O_{21}} + 2H_2O = \underset{\text{Glukose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lignose}}{C_{18}H_{26}O_{11}}$$

(BENTE, [*B.* 8, 476] erhielt bei dieser Spaltung nur halb so viel Glukose, als die Gleichung erfordert).

Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Giebt beim Schmelzen mit Kali wenig brenzkatechinartige Körper und außerdem Oxalsäure und Bernsteinsäure (BENTE, *B.* 8, 478). — Hinterlässt beim Kochen mit schwacher Salpetersäure Cellulose.

Drupose $C_{12}H_{20}O_8 = C_{18}H_{28}O_{12}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, beim Kochen von Glukodrupose (die gereinigten Conkretionen der Birnen) mit verdünnter Salzsäure (ERDMANN, *A.* 138, 7).



$$C_{24}H_{36}O_{16} + 4H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{20}O_8$$

Glykodrupose Glukose Drupose.

Grauröthlich. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Kupferoxydammoniak. Hinterlässt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose.

Tunicin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Als Tunicin bezeichnet BERTHELOT (*A. ch.* [3] 56, 149) die Cellulose des Thierreichs. Sie findet sich im häutigen Sack von Ascidia mammillaris (SCHMIDT, *A.* 54, 318), im Mantel der Tunicaten (LÖWIG, KÖLLIKER, *J. pr.* 37, 439; BERTHELOT). Nach VIRCHOW, (*J.* 1853, 592) findet sich im menschlichen Gehirn und in degenerirter menschlicher Milz ein „celluloseartiger" Körper. — *Darstellung.* Man kocht den Mantel der Tunicaten (am besten frische Phallusia mammillaris) mit Wasser im PAPIN'schen Topf, kocht hierauf mit verdünnter Salzsäure (oder Salpetersäure) und endlich mit conc. Kalilauge. Man wäscht schließlich mit Alkohol u. s. w. (SCHÄFER, *A.* 160, 323).

Nach BERTHELOT verhält sich Tunicin im Allgemeinen wie Cellulose, ist aber viel widerstandsfähiger gegen Säuren. Es wird bei mehrwöchentlichem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, geht aber beim Lösen in conc. Schwefelsäure und Kochen der Lösung mit Wasser in Glukose über (vgl. FRANCHIMONT, *B.* 12, 1939). Von Fluorborgas wird Tunicin in der Kälte nicht verändert, während Cellulose dadurch verkohlt.

Nach SCHÄFER ist die Thiercellulose identisch mit der Pflanzencellulose. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak, giebt mit conc. Schwefelsäure und Jod dieselbe Blaufärbung wie Cellulose und wird von rauchender Salpetersäure in Colloxylin verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung. — Nach LUCA ist in der Haut der Seidenraupen (*J.* 1861, 721) und der Schlangen (*J.* 1863, 651) Cellulose enthalten, welche aber schon beim Kochen mit **verdünnter** Schwefelsäure in Glukose übergeht.

2. Stärke (Amylum) $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} = 6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. *Vorkommen.* Allgemein verbreitet im Pflanzenreich. Die Stärke ist das Hauptprodukt der ersten Assimilationsthätigkeit der chlorophyllhaltigen Zelle. Sie findet sich daher in fast allen grünen beblätterten Pflanzen, während sie in den chlorophyllfreien Kryptogamen meist fehlt. Innerhalb der Pflanze entsteht die Stärke nur im Protoplasma. Sie häuft sich namentlich in Organen an, welche bestimmt sind, als Reservestoffbehälter für weiter sich entwickelnde Sprosse zu dienen. Daher sammelt sie sich im Herbste in den Markstrahlen des Holzes an, ebenso in Knollen und Wurzeln (Kartoffeln), in Früchten (Kastanien, Eicheln, Reis), in Samen (der Cerealien, Leguminosen). — *Darstellung.* (**Stärkefabrikation**). In den Stämmen der Bäume ist meist zu wenig Stärke enthalten, als dass sich die Gewinnung derselben lohnte. Nur aus einigen Palmen stellt man Stärke dar. Die in Europa vorzugsweise zur Stärkefabrikation benutzten Rohstoffe (Kartoffel, Weizen, Mais) sind ärmer an Stärke als die Pflanzen der Tropengegenden (wie Jatropha Manihot, Saghus Rumphii u. s. w.).

1. Aus **Kartoffeln.** Die gewaschenen Kartoffeln werden zerrieben und der erhaltene Brei auf Sieben bei stetem Zufluss von Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung der beigemengten Nebenstoffe wird die Stärke durch Schlämmen und Dekantiren von den sich leichter absetzenden Beimengungen befreit. Dem letzten Waschwasser wird meist etwas Schwefelsäure zugefügt, wodurch der hartnäckig anhängende Faserstoff zurückgehalten wird. Die Abfälle der Fabrikation enthalten noch ansehnliche Mengen Stärke und dienen hauptsächlich als Viehfutter. Die gewaschene Stärke entwässert man in Centrifugen und trocknet sie bei nur allmählich gesteigerter Hitze, indem sonst Kleisterbildung eintreten würde. Sie wird dann in Stücke zerschlagen und gebeutelt. — Um Stärke in Stangenform zu bereiten, füllt man den noch feuchten Stärkebrei in Trichter mit vielen Oeffnungen. Werden diese Trichter über einen Rahmen geführt, so fließt die Stärke in Form von Fäden aus und wird dann getrocknet.

2. Aus **Weizen.** Der Weizen wird in Wasser eingeweicht, dann zerrieben und hierauf mit Wasser der **Gährung** überlassen. Hierbei tritt Säurebildung ein, infolge dessen der Kleber zum Theil gelöst, zum Theil aufgelockert wird. Man wäscht nun die Stärke aus der vergährten Masse aus und lässt absitzen. Die reinen Stärkekörner setzen sich zunächst ab, auf ihnen lagert sich der (meist gefärbte) Kleber an. Man reinigt durch Schlämmen und trocknet

wie bei Kartoffelstärke. — Da bei der Gährung der gröſste Theil des Weizenklebers verloren geht, so erscheint es viel rationeller, das Weizenmehl mit Wasser zum Teige anzurühren und dann auf Sieben, unter stetem Wasserzufluſs, auszuwaschen. Man gewinnt hierbei den auch zur menschlichen Nahrung geeigneten Kleber (GLUTEN) als Nebenprodukt.

3. Die Gewinnung der Stärke aus Mais (MAIZENA) erfolgt ganz wie jene aus Weizen (England, Amerika). — Von allen Rohstoffen ist der Reis am reichsten an Stärke. Seine Verarbeitung erfordert aber zunächst eine Behandlung mit Aetznatron oder Sodalösung, da durch bloſses Quetschen die Trennung der Stärke von den übrigen Bestandtheilen nicht bewirkt werden kann. In der alkalischen Flüssigkeit löst sich ein Theil des Klebers. — Aus den Früchten der Rosskastanie lässt sich sehr leicht, ähnlich wie aus Kartoffeln, Stärke darstellen.

Arrow-root. a) Westindisches, (Marantastärke). Aus den Knollen von Maranta arundinacea L., M. indica u. a. — b) Ostindisches von Curcuma angustifolia Roxb. und C. leukorrhiza Roxb. — Tapioca wird aus den Knollen von Manihot utilissima Pohl und auch aus M. Janipha Pohl u. a. bereitet (Südamerika). Die Knollen werden geschält, gewaschen, getrocknet und pulverisirt und bilden dann das käufliche Manioc. Durch Schlämmen bereitet man daraus die Stärke (Cassavestärke, brasilianisches Arrow-root). Die feuchte Stärke wird mittelst Siebe gekörnt und die Körner auf erhitzten Metallplatten getrocknet. Hierdurch tritt eine partielle Verkleisterung ein. Das Produkt ist die Tapioca des Handels, welche zum Theil in Europa (Frankreich) aus Cassavemehl dargestellt wird. — Sago wird aus dem Marke einiger Palmen (Sagus Rumphii W., auch S. laevis R. und S. farinifera Lam . . .) bereitet (Ostindien, Westindien . .). Die vor dem Eintritt der Blüthe gefällten Stämme werden gespalten, das Mark herausgnommen, zerkleinert und auf Sieben ausgewaschen. Die feuchte Stärke wird gekörnt und die Körner erhitzt, wodurch wiederum eine partielle Verkleisterung eintritt, wie bei der Tapioca. In Europa bereitet man künstlichen Sago aus Kartoffelstärke, indem die feuchte Stärke durch Siebe gerieben wird und das Durchgeriebene in Rollfässer kommt. Die Körner werden hierauf auf eisernen Platten auf 100° erhitzt und durch eingeleiteten Wasserdampf „verglast".

Die Stärke bildet mehr oder weniger rundliche Körner, die geschichtet sind. In der Achse des Korns befindet sich stets ein Kern, um welchen die Schichten gelagert sind. Die Schichtung lässt sich nicht immer unmittelbar erkennen. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien oder noch besser durch Chromsäurelösung wird die Schichtung leichter sichtbar (bei Weizenstärke).

Die Gröſse der Stärkekörner schwankt sehr; nicht blos je nach deren Abstammung, sondern auch bei Stärke von einer und derselben Pflanzenart. Die groſsen, linsenförmigen Stärkekörner des Weizens haben (bei Triticum vulgare) einen Durchmesser von 0,0140—0,0390 mm, im Mittel = 0,0282 mm (*Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, p.* 263). Die kleinsten Stärkekörner (0,002—0,015 mm im Durchmesser) finden sich im Reis, Hafer, Buchweizen, — mittlere Körner (0,02—0,05 mm) finden sich in Mais, Hülsenfrüchten, Weizen, Gerste, Roggen u. s. w., — groſse Körner, mit bloſsem Auge erkennbar, in der Kartoffel, echtem Sago (WIESNER).

Die Stärkekörner polarisiren das Licht nach Art der sogen. doppelt brechenden Krystalle. Spec. Gew. der Stärke aus:

	lufttrocken	bei 100° getrocknet
Kartoffeln	1,5029	1,6330
Arrow-root	1,5045	1,5648.

(FLÜCKIGER, *Fr.* 5, 305). — Die Stärke ist sehr hygroskopisch; die Eichelstärke am meisten, die Weizenstärke am wenigsten. Erstere kann bis zu 23% Wasser aufnehmen, Weizenstärke höchstens 18,9% (NOSSIAN, *J.* 1861, 714).

Die Stärke besteht aus einem innigen Gemenge zweier isomerer Körper, von denen die Hauptmasse, das eigentliche Amylum, als Granulose bezeichnet wird, während der andere Körper Cellulose oder ein celluloseartiger Körper ist (NÄGELI, *J.* 1859, 544). Durch verdünnte Säuren und Fermente (Speichel) kann das Gemenge zerlegt werden: die Granulose löst sich, die Cellulose bleibt zurück. Die Trennung erfolgt in 2—4 Tagen, wenn man 1 Thl. Stärke mit 36—40 Thln. conc. Kochsalzlösung, die 1% wasserfreie Salzsäure enthält, bei 60° digerirt (SCHULZE, *Sachsse, Farbstoffe u. s. w. p.* 123). Behandelt man Stärkekleister (5—6 g Stärke auf 100 ccm Wasser) 4—8 Minuten lang mit filtrirtem Malzauszug in der Kälte, so löst sich die Granulose vollständig (BROWN, HERON, *A.* 199, 190). Die Stärkecellulose ist unlöslich in Wasser und wird von Malzextrakt nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Wasser löst sich der gröſsere Theil unter Bildung von löslicher Stärke. Der unlösliche Antheil löst sich leicht in Kalilauge und geht beim Digeriren damit in lösliche Stärke über (BROWN, HERON). Die Stärkecellulose färbt sich mit Jod schwach rothgelb oder bräunlich, mit Schwefelsäure und Jod aber blau. Durch Kochen mit Wasser scheint sie in Granulose überzugehen. In der Weizenstärke finden sich 2,3%, in der Kartoffelstärke 5,1% Cellulose (DRAGENDORFF).

Während man bisher die Stärke als $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt betrachtete, stellte NÄGELI zuerst die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ auf, welche SACHSSE durch Bestimmung der aus (bei 100—110° getrockneter) Stärke gebildeten Glukosemenge bestätigt fand. (*Fr.* 17, 23[illegible]). Die lufttrockne Stärke hält durchschnittlich 17,7% Wasser, entsprechend der Formel $C_{36}H_{62}O_{31} + 12H_2O$. Dieses Wasser entweicht vollständig bei 100—110°.

Löslichkeit der Stärke. Unverletzte Stärkekörner lösen sich nicht in Wasser; wird aber Stärke mit kaltem Wasser gerieben, so löst sich ein Theil derselben auf. Die Lösung lässt sich filtriren, giebt aber durch Dialyse keine Stärke ab. Die Stärkelösung wird durch Jod blau gefärbt und ist stark rechtsdrehend; durch Zusatz von Alkohol u. s. w. kann die gelöste Stärke gefällt werden (JESSEN, *J.* 1859, 544; DELFFS, *J.* 18[illegible], 545; FLÜCKIGER, *J.* 1860, 500). In conc. Brom- und Jodkaliumlösung quillt Stärke sehr stark auf und löst sich dann in Wasser unter Zurücklassung von etwas Cellulose (PAYEN, *J.* 1865, 596). Aehnlich verhält sich Chlorcalcium (FLÜCKIGER). Durch verdünnte Säuren kann Stärke ebenfalls löslich gemacht werden, am langsamsten durch Essigsäure (BÉCHAMP, *J.* 1856, 672), weit rascher durch Mineralsäuren, welche aber die lösliche Stärke sehr bald in Dextrin und Zucker überführen. Während lösliche „Stärke" durch Jod blau gefärbt wird, zeigt das Präparat, welches man durch Kochen von Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhält (MUSCULUS, *J.* 1874, 881), mit Jod eine rothe bis violette Färbung. In concentrirter Lösung und beim Eintrocknen wird es aber durch Jod blau gefärbt (MUSCULUS, MEYER, *H.* 4, 452). Es dreht viermal stärker als Glukose und wird von Diastase in Dextrin und Glukose übergeführt. Das Präparat ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Wasser von 50—60° und daraus durch starkes Abkühlen oder Zusatz von Alkohol fällbar (MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 188; vgl. MASCHKE, *J.* 1854, 622; BONDONNEAU, *J.* 1875, 787). Dieselbe (?) lösliche Stärke entsteht durch Behandeln von Stärke mit verdünnter Salpetersäure. Sie löst sich nach REICHARDT, (*J.* 1875, 787) in 40 Thln. Wasser von 20°, und wird von Brom und Silberoxyd zu Dextronsäure oxydirt. Ferner entsteht lösliche Stärke bei der Einwirkung der Lösungen von Chlorzink (BÉCHAMP, *J.* 1856, 670; MOHR, *A.* 115, 211; nach BECHAMP entsteht durch $ZnCl_2$ kein Dextrin), oder von Zinnchlorid (PAYR, *J.* 1856, 672, giebt dem Produkte die Formel $C_{24}H_{46}O_{23}$) auf Stärke und bei der Reduktion von Dinitrostärke $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ mit Eisenchlorür (BECHAMP, *J.* 1862, 470). Letztere ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und zeigt dasselbe Drehungsvermögen wie die „lösliche Stärke." — Auch bei anhaltendem Erhitzen von Stärke mit Glycerin entsteht durch Alkohol fällbare lösliche Stärke (KABSCH, *Fr.* 2, 217).

Zur Darstellung von „löslicher Stärke" erhitzt man 1 Thl. Kartoffelstärke mit 16,7 Thln. Glycerin ½ Stunde lang auf 190°, lässt auf 120° erkalten und giefst dann die Lösung allmählich in das 2—3fache Volumen starken Alkohols (ZULKOWSKY, *B.* 13, 1396). — Das so erhaltene Präparat löst sich sehr leicht in warmem Wasser. Die conc. wässrige Lösung gesteht nach einiger Zeit zur trüben Gallerte; sie wird durch Kalk- und Barytwasser gefällt und durch Jod blau gefärbt. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +206,8°$. Verliert beim Eintrocknen die Löslichkeit in Wasser.

Stärke ist unlöslich in Kupferoxydammoniak. — Beim Erhitzen von Stärke mit Wasser tritt Kleisterbildung ein. Bei etwa 50° nimmt man ein deutliches Aufquellen wahr (bei Gerstenstärke schon bei 37,5°) und die völlige Verkleisterung erfolgt bei 5[illegible] (Roggenstärke), 61,3° (Reisstärke), 67,5° (Weizenstärke), 87,5° (Eichelnstärke) (LIPPMANN, *J.* 1861, 715). Der Kleister wird beim Stehen sauer durch Bildung von Milchsäure (BRACONNOT). Beim Austrocknen wird der Kleister hornartig und quillt beim Erwärmen nicht mehr auf. Ebenso verhält er sich beim Gefrieren. — Physikalische Eigenschaften des Kleisters: BROWN, HERON, *A.* 199, 194.

Die Stärke färbt sich, bei Gegenwart von Wasser, durch Jod blau. Lufttrockene Stärke wird durch Joddampf nur oberflächlich gelb oder braun gefärbt, von einer Lösung von Jod in absol. Alkohol, Aether oder Oelen fast gar nicht. Eine Nichtbläuung tritt schon bei Alkohol von 66,83 Gewichtsproc. (spec. Gew. = 0,880) ein (VOGEL, *J.* 1873, 829). Je niedriger die Temperatur ist, um so empfindlicher ist die Jodstärkereaktion (FRESENIUS, *A.* 102, 184). Die Jodstärke ist in Wasser löslich; eine klare Stärkelösung wird von Jod gefärbt aber nicht gefällt; nur bei Gegenwart von Säuren oder Salzen, die nicht auf Jod einwirken, tritt eine Fällung ein. Man kann daher Jodstärke darstellen durch Fällen einer Lösung von Stärke in conc. Salzsäure mit Jodlösung (FRITZSCHE, *A.* 12, 287), und hat man die Jodstärke anfangs als eine chemische Verbindung betrachtet (selbst 1877 glaubte noch BONDONNEAU [*Bl.* 28, 452] die Jodstärke nochmals als $5C_6H_{10}O.J$ bezeichnen zu können). In der Jodstärke hat man es aber nur mit einer Einlagerung von Jod zwischen die Moleküle der Stärke zu thun, etwa in derselben Weise, wie durch Kohle gewisse Salze (z. B. Bleisalze) aus ihrer Lösung gefällt werden (DUCLAUX, *Z.* 1871, 702). Die Farben, welche das Jod in der Stärke erzeugt, sind dieselben,

welche man am Jod im gelösten, gasförmigen oder festen Zustand beobachtet. Alle Substanzen, welche mit dem Jod in Wechselwirkung treten (Chlor, Alkalien, arsenige Säure, schweflige Säure, Zinnchlorür und selbst so schwache Agenzien, wie Schwefelwasserstoff, Natriumhyposulfit), zerstören die Farbe der Jodstärke sofort (Anwendung der Stärke beim Titriren mit Jod und Natriumhyposulfit u. s. w.). Beim Erhitzen mit Wasser wird Jodstärke rasch entfärbt, die Färbung kehrt aber beim Erkalten wieder. Die Entfärbung erklärt sich aus der in der Hitze verminderten Anziehung des Jodes zur Stärke und in der gesteigerten Löslichkeit des Jodes in heifsem Wasser (POHL, *J.* 1861, 716). Mischt man gleiche Volume gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, beide Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, so bleibt das Gemisch bräunlich, wird beim Abkühlen blau und färbt sich beim Erwärmen auf 100° wieder gelbbraun. Erhitzt man Jodstärke im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 100°, so wird sie dauernd entfärbt, weil nun das Jod in HJ übergegangen ist (SCHÖNBEIN, *J.* 1861, 716; GUICHARD, *J.* 1863, 569). Die Färbung der Jodstärke wird beeinflusst durch verschiedene Salze. So bewirken Jodwasserstoff und KJ eine Färbung gegen Roth oder Gelb hin (NAEGELI). Bei schwefelsauren Alkalien tritt die Bläuung merklich später ein; Bittersalz bedingt einen mehr röthlichen Ton, Kalialaun bei gröfserer Concentration nur röthliche Färbung (GÖPPELSRÖDER, *J.* 1863, 670). — Stärke färbt sich mit Brom gelb. Durch Versetzen einer Lösung von Stärke in conc. Salzsäure mit Bromwasser wird ein pomeranzengelbes Pulver gefällt, das sehr leicht das Brom verliert (FRITZSCHE, *A.* 12, 291).

Durch die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, Fermenten, auch durch Temperaturerhöhung wird Stärke in Dextrin und Glukose gespalten. Bei der Einwirkung von Malz (Diastase) auf zerriebene Stärke entstehen Dextrin und Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$, neben wenig Glukose (MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 181). Auf unverletzte Stärke wirkt Malz nicht ein (O. SULLIVAN). Die Menge der gebildeten Spaltungsprodukte hängt von der Temperatur ab: je höher dieselbe ist, um so mehr bildet sich Dextrin und um so weniger Maltose (s. d.). (Vrgl. PAYEN, *J.* 1865, 597; SCHWARZER, *J.* 1870, 854; SCHULZE, MÄRKER, *J.* 1872, 441; MUSCULUS, *A. ch.* [5] 2, 385; PETIT, *Bl.* 24, 519). — Die Verschiedenheit rührt ausschliefslich von den Veränderungen her, welche der Malzauszug (die Diastase) durch die Wärme erleidet. Unter 60° findet stets folgende Reaktion statt: $5C_{12}H_{20}O_{10} + 4H_2O = 4C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) $+ 2C_6H_{10}O_5$ (Dextrin) (BROWN, HERON, *A.* 199, 221). — Durch Speichel und Prankreas entstehen etwa 70% Maltose, daneben Achroodextrin und etwa 1% Glukose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 406). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure geht Stärke vollständig in Glukose über (vrgl. S. 563). Mit mäfsig starker Salzsäure entsteht zunächst Amylodextrin, dann Achroodextrin und schliefslich Glukose (NAEGELI). Mischt man Stärke mit wässriger Salzsäure im Mörser, so entsteht ein so zäher Schleim, dass das Pistill am Mörser kleben bleibt (SCHARLING, *A.* 42, 272). — Organische Säuren wirken weit schwächer auf Stärke als Mineralsäuren. — Bei längerem Erhitzen von Stärke mit Essigsäure auf 100° entsteht zunächst nur lösliche Stärke. Bei 180° scheint sich eine Essigsäureverbindung (wahrscheinlich Glukoseacetat) zu bilden (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 100). Mit Essigsäureanhydrid erhält man bei 140° Stärketriacetat. — Kali- und Natronlauge wirken, wahrscheinlich ähnlich wie Säuren, auf Stärke ein und erzeugen schliefslich Dextrin und Zucker (Vrgl. BÉCHAMP, *A.* 100, 365). — Beim Schmelzen mit Kali (GOTTLIEB, *A.* 52, 122) oder Glühen mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15, 278) entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker. — Stärke verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu einem stickstoffhaltigen Körper (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [1861] 3, 16). — Beim Erhitzen von Stärke auf 160—200° bildet sich zunächst lösliche Stärke und dann Dextrin. Erhitzt man Stärke mit Wasser im Rohr auf 150—160°, so erhält man Dextrin und Glukose. Bei 170° tritt aber bereits Abscheidung von Kohle ein, während zugleich CO_2 und Ameisensäure entstehen (LOEW, *Z.* 1867, 510). Bei 200° wird etwas Benzkatechin gebildet (HOPPE, *B.* 4, 15). — Eine durch Kochen bereitete, 1 procentige, mit NaCl gesättigte und filtrirte Stärkelösung hielt nach 3—4 Jahren auf 1 Thl. Dextrin, 9 Thle. Glukose (RIBAN, *Bl.* 31, 10).

Beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Stärke Ameisensäure; mit Braunstein und Salzsäure: Chloral, CO_2, Ameisensäure und andere Produkte. — Ozon ist ohne Wirkung auf Stärke (GORUP, *A.* 110, 103). — Bromwasser erzeugt bei 100° CO_2 und etwas Bromoform; versetzt man das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd, so wird Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$ erhalten (HABERMANN, *A.* 172, 11). — Kalte conc. Salpetersäure erzeugt Stärkemono- und -dinitrat; mit Salpeterschwefelsäure erhält man Tetranitrat; beim Kochen mit mäfsig starker Salpetersäure werden Oxalsäure und Weinsäure (vielleicht auch Zuckersäure), aber keine Traubensäure gebildet (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Säet man in ein Gemenge von 100 g Stärke, 3 Liter Wasser, 40 g Kreide, 0,1 g Kaliumphosphat, 1,6 g Ammoniumphosphat und 0,02 g Magnesiumsulfat eine Spur eines Schizomyceten, so ist in 14 Tagen die eintretende Gährung beendet, und man erhält 2 g Alkohol (FITZ,

B. 10, 282), 35 g Buttersäure (Darstellung dieser Säure), 9 g Essigsäure und 0,14 g Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 44).

Quantitative Bestimmung der Stärke. Man führt die Stärke in Glukose über und bestimmt Letztere durch alkalische Kupferoxydlösung. 1,1—1,3 g Stärke werden mit 40—50 ccm verdünnter Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,160 auf 1 Liter Wasser) 8 Stunden lang im Rohr auf 140—145° erhitzt. Der Röhreninhalt wird auf 250 ccm gebracht und dann titrirt (PILLITZ, *Fr.* 11, 54). — 2,5 — 3 g bei 100—110° getrockneter Stärke werden mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) 3 Stunden lang, am Kühler, im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt von der Cellulose ab, neutralisirt das Filtrat mit Kali, verdünnt auf 500 ccm und titrirt. 99 Thle. Glukose entsprechen 108 Thln. Stärke $C_{36}H_{62}O_{31}$ (SACHSSE, Phytochemische Untersuchungen I. Leipzig 1880, S. 47).

Technische Bestimmung der Stärke mittelst BLOCH's Feculometer: *Fr.* 13, 337; BONDONNEAU, *Fr.* 13, 467. — Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln durch Ermittelung des spec. Gew.: STOHMANN, *J.* 1870, 1188. Tabellen zur Berechnung des Stärkegehaltes aus dem spec. Gew.: HEIDEPRIEM, *Fr.* 17, 233. Bestimmung des Wassergehaltes in der Stärke durch Schütteln mit Alkohol (90%) und Bestimmung des Wassers im filtrirten Alkohol: SCHEIBLER, *Fr.* 8, 473.

Gehalt an Stärke.

	H_2O	Stärke	Albuminate
Kartoffeln[1]. .	68,64—71,64	20,61—23,52	2,12
Weizen . . .	—	58—68	12—20
Mais	11,5—13,2	50—54,8	8,7—12
Reis	12,5—14,6	70—75	7,5—8,7
Rosskastanie .	41,8	28	—

Zusammensetzung der käuflichen Stärke (WOLF, *J. pr.* 71, 86):

	Kartoffelstärke:		Weizenstärke:		
Stärke	81,5	83,6	83,9	81,3	79,6
Wasser	17,8	15,4	14,5	17,4	14,2
Albuminate . .	—	—	0,1	—	1,8
Cellulose u. s. w.	0,5	0,5	1,4	1,2	3,8
Asche	0,2	0,5	—	—	0,6

Anwendungen der Stärke. Zum Stärken der Wäsche. Maisstärke hat ein grösseres Steifungsvermögen als Weizenstärke und Letztere wieder ein gröſseres als Kartoffelstärke. Kartoffelstärkekleister ist minder haltbar als Weizenstärkekleister (WIESNER, Dingler's Pol. *J.* 190, 154). — Zu Buchbinderkleister. — Zum Appretiren und Glätten von Zeugen; als Verdickungsmittel der Beizen und Farben beim Zeugdruck; zur Weberschlichte; in der Papierfabrikation; zum Bestreuen der Formen in der Metallgieſserei. — Zur Darstellung von Sago, Stärkesyrup, Dextrin. — Als Nahrungsmittel (Kartoffelmehl).

Zur Darstellung von Nudeln, Maccaroni u. s. w. wird sehr kleberreiches Weizenmehl (oder auch mit Kleber vermischtes Reis- oder Kartoffelmehl) mit Wasser zum Teig angerührt und durch Formen gepresst. — Der Puder ist fein gepulvertes und gesiebtes Kartoffelstärkemehl.

Verbindungen der Stärke. Die Stärke scheint sich mit Basen zu verbinden. Versetzt man eine Stärkelösung mit Chlorcalcium und dann mit Kali, so entsteht ein kalkhaltiger Niederschlag (SCHMIDT, *A.* 51, 31). — Dünner Stärkekleister giebt mit Baryt einen Niederschlag. — $C_6H_{10}O_5.PbO$. Durch Fällen von heiſs bereiteter Stärkelösung mit ammoniakalischem Bleizucker (PAYEN, *Berz. Jahrb.* 18, 325; MULDER und BERZELIUS, *Berz. Jahrb.* 19, 436). — $C_{30}H_{54}O_{32}.4SnO_2$ (?). Beim Zusammenreiben von Stärke mit Zinnchloridlösung und Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol (PAYR, *J.* 1856, 672). — Durch Schwefelwasserstoff zerfällt der Niederschlag in SnS_2 und einen in Wasser leicht löslichen Körper (Dextrin?), der durch Jod nicht blau gefärbt wird; — $C_{24}H_{48}O_{28}.7SnO$. Durch Erhitzen von Stärke mit Zinnchlorürlösung auf 100° und Fällen der Lösung mit Alkohol (PAYR).

Nitrostärke $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitrostärke, beim Lösen von Stärke in kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser (BRACONNOT, LIEBIG, *A.* 7, 249; PELOUZE, *A.* 29, 38; BUYS, *A.* 45, 47). — Pulver unlös-

[1]) MARKE, *J.* 1877, 1175.

lich in Wasser, Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen, nicht durch Druck oder Stoſs. Die Mononitrostärke ist bisher nur mit Dinitrostärke gemengt erhalten worden. Aus diesem Gemenge wird durch schwache Kalilauge ein Theil gelöst (BUYS).

Dinitrostärke $C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$. Existirt in einer löslichen und unlöslichen Form (BÉCHAMP, *J.* 1862, 469).

a) Unlösliche Form. *Darstellung.* Man zerreibt einen Theil getrockneter Stärke mit 5—8 Thln. rauchender Salpetersäure bei 20° und fügt zur halbflüssigen Masse 20—30 Thle. Wasser. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in einem Gemenge von 10 Thln. Eisessig und 1 Thl. Essigsäure (mit 3 Aeq. Wasser) gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. Unlöslich in Alkohol (von 95%), Aether, Aetheralkohol, wenig löslich in Holzgeist, leicht in Eisessig.

b) Lösliche Form. *Bildung.* Bei der Einwirkung von 10—12 Thln. rauchender Salpetersäure auf 1 Thl. Stärke bei 20°. Unlöslich in Alkohol (von 95%), löslich in Alkoholäther, Aceton, Holzgeist, Eisessig. — Beide Dinitrostärken explodiren bei 198 bis 200°.

Als BÉCHAMP die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure bei 34° statt bei 20° vor sich gehen lieſs, erhielt er auch in Alkohol (95%) lösliche Dinitrostärke. Wahrscheinlich dasselbe Präparat stellte REICHARDT (*B.* 8, 1020) dar, durch Lösen von „löslicher Stärke" (aus Stärke mit Salpetersäure bereitet) in rauchender Salpetersäure.

Tetranitrostärke $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$ entsteht gleichfalls in 2 isomeren Formen, durch Lösen von 1 Thl. Stärke in 12 Thln. rauchender Salpetersäure und Versetzen der filtrirten und abgekühlten Lösung mit 8 Thln. Vitriolöl (BÉCHAMP). — Die eine Modifikation löst sich in Alkohol (von 95%), die andere in Aetheralkohol. Beide sind weniger beständig, als Dinitrostärke und explodiren bereits bei etwa 175°.

Alle Salpetersäureverbindungen der Stärke werden durch Eisenchlorür in lösliche Stärke übergeführt (BÉCHAMP).

Stärkeschwefelsäure. *Bildung.* Beim Mengen von Stärke mit conc. Schwefelsäure und Neutralisiren der mit Wasser verdünnten Lösung mit $BaCO_3$... (BLONDEAU, *A.* 52, 416; FEHLING, *A.* 55, 13). Je nach der Dauer der Einwirkung besitzt die Stärkeschwefelsäure eine andere Zusammensetzung. FEHLING fand dieselbe = $C_6H_{12}O_6(SO_3)$ (bei 12stündiger Einwirkung), $C_8H_{14}O_7(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{10}H_{16}O_{10}(SO_3)$ (nach 3 Stunden), $C_{12}H_{20}O_{11}(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{14}H_{24}O_{12}(SO_3)$ (nach 48 Stunden), $C_{16}H_{28}O_{13}(SO_3)$ (nach 48 Stunden), $C_{18}H_{30}O_{15}(SO_3)$ (nach 72 Stunden), $C_{20}H_{32}O_{16}(SO_3)$ (nach 60 Stunden), $C_{22}H_{38}O_{19}(SO_3)$ (nach 1½ Stunden). Die freie Säure krystallisirt nicht, ist sehr hygroskopisch und fällt weder Baryum- noch Bleisalze. Die Salze krystallisiren nicht. — Die wässrige Lösung der freien Säure fängt schon bei 20—25° an in Schwefelsäure, Dextrin und Glukose zu zerfallen.

Triacetylstärke $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Stärke und Essigsäureanhydrid bei 140° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1867, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Färbt sich mit Jod nicht blau. Wird von Alkalien verseift, unter Regeneration von Stärke. Geht bei 160° in das isomere Triacetyldextrin über.

3. Inulin $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. *Vorkommen.* Meist in Wurzeln; in der Wurzel von Inula Helenium (Val. Rose), von Dahlien (Dahlia pinnata, Cichorium intybus, Helianthus tuberosus, Taraxacum officinale ..), namentlich im Herbste. Die Wurzel von Taraxacum officinale enthielt (bei 100°) getrocknet 2% im März und 24% im Oktober; die Wurzel von Inula Helenium hielt im Mai 27,5% und Ende September 44% Inulin (DRAGENDORFF, *Sachsse, Farbstoffe ..., p.* 125). Inulin findet sich reichlich in den fleischigen Stämmen der Cacalien und Kleinien, im holzigen Stamme von Musschia, in den beblätterten Stengeln von Stylidium suffructicosum, in dem kriechenden, grünen Stengel von Selliera radicans (KRAUS, *Sachsse, Farbstoffe ..., p.* 125). Bei einjährigen Pflanzen fehlt das Inulin vollständig (PRANTL, *Sachsse, p.* 126). — Das Inulin ist in den Pflanzen bis jetzt nur im gelösten Zustande beobachtet worden. — *Darstellung.* Die geriebenen Dahlienknollen werden so oft mit dem gleichen Volum Wasser zum Sieden erhitzt (unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat), als noch die Auszüge durch Alkohol getrübt werden. Die Auszüge filtrirt man und bringt sie direkt, oder nach dem Eindampfen, in eine Kältemischung. Nach dem Aufthauen wird der Niederschlag in heiſsem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung wieder zum Gefrieren gebracht. Man wiederholt die gleiche Reinigung noch einige Male und wäscht dann das Inulin erst mit sehr verdünntem, später mit 93procentigem Alkohol (KILIANI, *A.* 205, 147). Stark schleimhaltige Pflanzentheile kocht man mit Wasser aus, fällt den gelösten Schleim durch Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft bis zur Hautbildung ein und fällt mit Alkohol (DRAGENDORFF).

Pulver, aus mikroskopischen Kugeln (Sphärokrystalle) bestehend. Spec. Gew. (wasser-

frei) = 1,47 (DRAGENDORFF); = 1,3491 (KILIANI). Sehr hygroskopisch; hält lufttrocken 10—11% Wasser, das im Vacuum, über H_2SO_4, nur unvollständig entweicht. Bei 100° hat das Inulin aber die constante Zusammensetzung $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (KILIANI). Doppeltbrechend. — 100 ccm einer wässrigen Lösung halten bei 0° 0,01 g, bei 14° 0,02 g, bei 3?° 0,27 g, bei 60° 1,57 g, bei 80° 4,0 g, bei 100° 36,5 g Inulin (PRANTL). Fast unlöslich in Alkohol (Alkohol von 98% löst bei 16° 0,023 Proc. Inulin (DRAGENDORFF, *J.* 1869, 7?8). Beim Erkalten einer heißgesättigten, wässrigen Inulinlösung setzt sich nur ein Theil des Inulins sofort ab, der Rest sehr viel später. Durch Ausfrieren der Lösung scheidet sich eine weitere Menge Inulin ab, die sich beim Aufthauen nicht wieder löst. Die wässrige Lösung ist linksdrehend (= — 34,42° für den gelben Stahl DRAGENDORFF; $[\alpha]_D$ = — 36,5? LESCOEUR, MORELLE, *Bl.* 32, 418). Wird von Jod nicht gebläut. — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° langsam, durch Säuren rasch in Levulose über (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673). Dabei entstehen als Zwischenprodukte Metinulin und Levinulin (DRAGENDORFF.

Inulin schmilzt bei 160°, dabei in amorphes Pyrinulin übergehend (PRANTL, *J.* 18?? 850). Es wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glykolsäure und (Glyoxylsäure?) oxydirt (KILIANI). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Löst sich in Kupferoxydammoniak ohne vorher aufzuquellen (CRAMER, *J.* 1857, 247); löst sich allmählich in Nickeloxydulammoniak (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21). — Löst sich in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar. — Fermente (Hefe: BOUCHARDAT, *J.* 1847 48, 795; DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673), Diastase, Speichel wirken gar nicht oder nur sehr wenig auf Inulin ein.

Inulin verbindet sich mit Basen. Inulinlösung giebt mit Barythydrat einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Inulinlösung löst und von CO_2 nicht zerlegt wird. Beim Erhitzen von Inulin mit Barytwasser auf 150° wird viel Gährungsmilchsäure gebildet (KILIANI). — Inulin wird von Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt; mit ammoniakalischem Bleiacetat entstehen aber Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung ($C_{24}H_{36}O_{18}.3PbO$ — $C_{24}H_{42}O_{21}.5PbO$ (PARNELL, *A.* 39, 213; CROOCKEWIT, *A.* 45, 18?). Inulinlösung löst Bleioxyd (MULDER, *A.* 28, 278).

Quantitative Bestimmung des Inulins. Die inulinhaltigen Pflanzentheile werden mit Wasser ausgekocht, die Auszüge concentrirt und mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85—98%) versetzt. Man filtrirt nach 48 Stunden, erwärmt den Niederschlag mit verd. Schwefelsäure und bestimmt die gebildete Levulose durch FEHLING'sche Lösung (DRAGENDORFF, *J.* 1872, 929).

Inulinacetate: SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 82.

Triacetat $C_{18}H_{26}O_{13} = C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$. *Bildung.* Durch Kochen von 1 Thl. Inulin mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Eisessig, während 1/4 Stunde. — Amorphe, feste, hellgelbe Masse. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. *Bildung.* Bei 1/4stündigem Kochen von 1 Thl. Inulin (aus Dahlien) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Linksdrehend. Unlöslich in Wasser, löslich in schwacher Essigsäure. — Unterwirft man Inulin aus Alantwurzel der gleichen Behandlung, so resultirt ein Körper von analogen Eigenschaften, der aber **Pentacetat** $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ ist.

Hexacetat $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Bildung.* Bei 1/2stündigem Kochen von 1 Thl. Dahlieninulin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Rechtsdrehend. — Mit Alantinulin entsteht unter diesen Umständen ein schwächer nach rechts drehendes **Heptacetat** $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$.

Erhitzt man Dahlieninulin mit 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160°, so entstehen zwei **Tetracetate** eines **Inulinanhydrides** $C_{12}H_{12}(C_2H_3O)_4O_8$, die beide rechtsdrehend sind, von denen das eine in Wasser löslich, das andere darin unlöslich ist. Die unlösliche Modifikation giebt bei der Verseifung mit Natron eine harzige Masse $C_{12}H_{?}O_{?}$, die in Alkohol löslich und rechtsdrehend ist. — Alantinulin giebt mit Essigsäureanhydrid bei 160° im Rohr nur schwarze Huminkörper.

Da sich das Inulin aus Dahlien gegen Essigsäureanhydrid anders verhält als Alantinulin, so hält SCHÜTZENBERGER die beiden Inuline nur für isomer. LESCOEUR und MORELLE (*Bl.* 32, 418) vermochten keine Unterschiede in den aus verschiedenem Material bereiteten Acetylverbindungen wahrzunehmen.

Metinulin $C_6H_{10}O_5$(?). *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin mit 5—6 Thln. Wasser, 10 Stunden lang, im Autoclaven auf 100° und fällt mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85%). Der Niederschlag wird mit Alkohol (von 50%) gewaschen, dann mit kaltem Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug verdunstet (DRAGENDORFF). — Verhält sich

ganz wie Inulin, löst sich aber schon in kaltem Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als gummöser, sehr hygroskopischer Rückstand. Geht beim Kochen mit Wasser rasch in Levulose über. (Ist wohl nur amorphes, lösliches Inulin).

Levinulin $C_6H_{10}O_5$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin 40—50 Stunden lang mit 4 Thln. Wasser im Rohr auf 100° und fällt die Lösung mit 3 Vol. Alkohol (85—88%), wodurch Inulin und Metinulin abgeschieden werden. Vom Filtrat destillirt man allen Alkohol ab, verdunstet den Rückstand auf die Hälfte seines Volumens und giebt dann das 5—6 fache Vol. absoluten Alkohols hinzu. Der Niederschlag wird durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit absol. Alkohol gereinigt (DRAGENDORFF). — Krümliche Masse. Löst sich in kaltem Wasser; die Lösung ist optisch-inaktiv. Geht sehr leicht in Levulose über, schon beim Erhitzen mit Wasser. Vielleicht ist Levinulin identisch mit einem optisch-inaktiven Gummi, das DUBRUNFAUT (*J.* 1867, 768), sowie VILLE, JOULIE (*Bl.* 7, 262) in den Topinambourknollen (Helianthus tuberosus) auffanden.

Pyroinulin $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Inulin auf 165° (PRANTL). — Man löst das Produkt in Wasser, fällt unverändertes Inulin durch Alkohol und verdunstet das Filtrat. — Gummiartig. Schmeckt sehr süfs. Leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (von 90%). Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Lösliches Inulin (Inuloïd). *Vorkommen.* Soll nach POPP (*A.* 156, 190) in den unreifen Knollen der Dahlien, Helianthus tuberosus u. s. w. enthalten sein. — Es besitzt alle Eigenschaften des Inulins (lufttrocken = $C_6H_{10}O_5.H_2O$) und zeigt nur eine gröfsere Löslichkeit in Wasser und einigen anderen Lösungsmitteln. 100 Thle. Wasser von 18—20° lösen 0,985 Thle. Inulin (vrgl. S. 596) und 1,895 Thle. Inuloïd. Inuloïd giebt mit Barytwasser keinen Niederschlag, aber bei Gegenwart von Alkohol wird die Verbindung $C_6H_{10}O_5.BaO$ gefällt. — Inuloïd löst sich in basisch-schwefelsaurem Kupfer. Die Lösung scheidet beim Kochen einen grünblauen Niederschlag $C_6H_{10}O_5.CuO$ aus. — In conc. Schwefelsäure löst sich Inuloïd unter Bildung von **Inuloïdschwefelsäure**; bei vorsichtigem Verdünnen mit alkoholhaltigem Wasser zerfällt die Verbindung in ihre Componenten.

4. Glykogen $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Constant in der Leber des Menschen und der Pflanzenfresser (BERNARD, *J.* 1857, 552); beim Eingeben von Rohrzucker, Glukose, Inulin, Glycerin und Albuminaten wird in der Hundeleber Glykogen gebildet, nicht aber beim Eingeben von Mannit, Inosit, Fetten (MERING, *Jahresb. d. Thierchemie* 1876, 204). — Im Knorpelgewebe, in den Epithelialzellen der Haut, in den Horngebilden während der ersten Entwickelungsperiode des Fötus; in grofser Menge (bis zu 50% der Trockensubstanz) im Gewebe der Lungen und freiwilligen Muskeln des Säugethierembryos u. s. w. (M'DONNEL, *J.* 1863, 651; 1864, 656); in den Mollusken (Austern halten 9,5% der Trockensubstanz an Glykogen) (BIZIO, *Z.* 1866, 222). In den Muskeln (NASSE, *H.* 3, 200). (Das aus Pferdefleisch isolirte „Dextrin" [LIMPRICHT, *A.* 133, 294] verdankte seine Entstehung wahrscheinlich dem Glykogengehalte des Fleisches). Nach dem Tode verschwindet das Glykogen sehr rasch aus der Leber. — *Darstellung.* Die in kleine Stücke zerschnittene Leber eines unmittelbar vorher getödteten Thieres wird in siedendes Wasser eingetragen, zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die erkalteten wässrigen Auszüge werden, zur Abscheidung stickstoffhaltiger Beimengungen, abwechselnd mit Jodquecksilberkalium und Salzsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat fällt man das Glykogen durch Alkohol, wäscht es erst mit Alkohol von 60—61% (bei quantitativen Bestimmungen unter Zusatz von Eisessig), dann mit Alkohol von 95%, zuletzt mit Aether (BRÜCKE, *J.* 1871, 843). Das Ausziehen der Leber mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. WITTICH (*Fr.* 14, 227) räth daher, die zerkleinerte Leber mit Kalilauge zu zerkochen, die Lösung mit Salzsäure zu neutralisiren und dann wie oben zu verfahren. Oder: man zerkocht die Leber mit Kalilauge; versetzt die Lösung mit so viel Salzsäure, das sie eben noch deutlich alkalisch reagirt, und kocht hierauf 20—40 Min. lang, unter Zusatz von Chlorzinklösung, zur völligen Abscheidung des Albumins. Aus dem Filtrate wird das Glykogen durch Alkohol gefällt; es ist noch aschenhaltig (ABELES, *J.* 1879, 952).

Weifses Pulver. Hält bei 100° getrocknet kein Wasser (KEKULÉ, *J.* 1858, 570). Das über Chlorcalcium getrocknete Glykogen entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ (BIZIO, *Z.* 1867, 606). Löst sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die auf Zusatz von Essigsäure klar wird (GORUP, *A.* 118, 228). Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend (BRÜCKE). Unlöslich in Alkohol. Färbt sich mit Jodlösung stets roth, nicht braun (BRÜCKE). — Geht bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd in Glykogensäure $C_6H_{10}O_7$ über. Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — Gährt nicht mit Hefe (BERNARD), geht aber durch Diastase, Pankreas, Speichel, Blut u. s. w. in Zucker über. Beim Kochen mit verd. Salzsäure (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1859,

627) oder Schwefelsäure (MAYDL, *H.* 3, 196) wird nur Glukose gebildet. Bei der Einwirkung von Speichel oder Diastase entstehen Dextrin (Achroodextrin), Maltose und wenig Glukose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413). Auch die todtenstarre Leber hält Maltose und Glukose (M., M.).

$Ba.C_{12}H_{28}O_{15}$. *Darstellung.* Durch Fällen von Glykogenlösung mit Barytwasser (ABELES). — $Pb.C_{12}H_{18}O_{10}$. *Bildung.* Durch Fällen von Glykogenlösung mit Bleiessig (BIZIO, *Z.* 1867, 607).

Triacetat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Glykogen und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 155° (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 80). — Amorph; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird von Alkalien verseift unter Rückbildung von Glykogen (?).

5. Paramylum $C_6H_{10}O_5$ (GOTTLIEB, *A.* 75, 51). *Vorkommen.* In einer Infusorienart (Euglena viridis Ehr.), welche das Wasser, in welchem sie lebt, in grünen, losen und schaumigen Schichten bedeckt. In den Thieren ist das Paramylum, wie unter dem Mikroskop sichtbar, in Körnern abgelagert. — Man gießt die mit viel Wasser angerührten Euglenen durch ein feines Drahtsieb und behandelt sie nach einander mit Aether, Alkohol und einem kochenden Gemisch von Alkohol und Salzsäure. Man vertheilt sie dann in Wasser und gießt sie durch ein Baumwollentuch. Aus dem Filtrate setzt sich das Paramylum ab. Es wird in verd. Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure und Alkohol gefällt.

Farblose Körner, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und in Ammoniak. Löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, und Alkohol fällbar. Wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert, geht aber beim Kochen mit rauchender Salzsäure in gährungsfähigen Zucker (Glukose?) über. — Liefert mit Salpetersäure viel Oxalsäure. — Bei der Oxydation durch Brom und Silberoxyd entsteht Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$ (HABERMANN, *A.* 172, 14). — Färbt sich nicht mit Jodlösung. — Wird von Diastase nicht angegriffen. —

XXXIX. Gummiarten.

Die Gummi sind sämmtlich amorph, in Wasser entweder löslich oder darin nur stark aufquellend, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie in Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ über. Mit Jod oder mit Schwefelsäure und Jod zeigen sie keine Bläuung. Von Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

Aschenanalysen der käuflichen Gummisorten: LÖWENTHAL, HAUSMANN, *A.* 89, 112.

1. Arabin, Arabinsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der aus der Rinde verschiedener Acacien (wesentlich Acacia Verek, Guill. et Perott.) ausfließenden arabischen Gummis (Nordafrika, Senegambien). In den Runkelrüben, größtentheils oder ganz in unlöslicher Form, als Metarabin (SCHEIBLER, *B.* 6, 612). Im Kirschgummi (MARTIN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen, Leipzig* 1880, S. 72). Im Gummi der Pflaumenbäume (?). — In den Maikäfern, Seidenraupen, in der Leber und den Kiemen des Flusskrebses hat STAEDELER (*A.* 111, 26) ein arabinsäureartiges Gummi aufgefunden. — *Darstellung.* Das arabische Gummi ist ein wechselndes Gemenge von wenigstens zwei Gummiarten, einer linksdrehenden und einer rechtsdrehenden. Erstere geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in krystallisirte Arabinose über, das rechtsdrehende Gummi liefert hierbei einen syrupförmigen Zucker. Auch das Rübengummi ist ein Gemisch, in welchem aber das linksdrehende Gummi überwiegt. Im arabischen Gummi ist mehr rechtsdrehendes Gummi enthalten, es liefert daher meist viel weniger Arabinose (SCHEIBLER). Das käufliche arabische Gummi enthält 17% Wasser und 3% Asche (GUERIN, *A.* 4, 249), (fast gänzlich aus den Carbonaten von Kali, Kalk und Magnesia bestehend).

Reines Arabin lässt sich nur aus Runkelrüben darstellen. Die zerriebenen Rüben werden abgepresst und der Rückstand einige Stunden mit kaltem Alkohol (85—90%) macerirt. Man presst ab und macerirt noch einmal mit Alkohol. Die abgepresste Masse wird hierauf in kochendes Wasser eingetragen, einige Zeit mit Wasser gekocht (um den Alkohol zu verflüchtigen) und dann mit Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht nur das Metarabin in Arabin über. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2, kocht ein, filtrirt wieder, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Alkohol. Durch wiederholtes Lösen des Niederschlages in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigt man das Arabin. Versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung desselben, in einem hohen und schmalen Cylinder, zunächst mit wenig Alkohol und lässt einige Wochen stehen, so sind in dem Niederschlag fast alle Aschenbestandtheile enthalten (SCHEIBLER). Wollte man in ähnlicher Weise aus arabischem Gummi

Arabin darstellen (NEUBAUER, *J.* 1854, 624; *A.* 102, 105), so erhielte man natürlich nur ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Arabin.

Amorph; feuchtes Arabin löst sich in Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer und zerlegt kohlensaure Salze. Unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung des reinen Arabins wird nicht durch Alkohol gefällt; dies erfolgt aber sofort auf Zusatz eines Tropfens Salz- oder Salpetersäure oder einer Salzlösung (NEUBAUER). Linksdrehend $[\alpha] = -98,5^\circ$ (SCHEIBLER, *B.* 1, 59). Das bei 100° getrocknete Arabin besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist aber unlöslich in Wasser, in welchem es nur froschlaichartig aufquillt (NEUBAUER; GÉLIS, *J.* 1857, 496). Es ist nunmehr in Metarabin übergegangen. Auf Zusatz von Kalilauge oder Kalkwasser erfolgt aber sehr bald Lösung, und die erhaltene Flüssigkeit zeigt alle Reaktionen des Arabins. Die gleiche Umwandlung erfolgt beim Vermischen einer concentrirten Arabinlösung mit concentrirter Schwefelsäure (FREMY, *J.* 1860, 503). Arabin verliert bei 150° nichts an Gewicht (GÉLIS).

Bei der trocknen Destillation von Gummi arabicum mit Kalk werden Aceton und wenig Metaceton erhalten (FREMY, *A.* 15, 281). — Beim Schmelzen mit Kali werden dieselben Produkte gebildet wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, *A.* 52, 122), daneben auch noch Bernsteinsäure (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76). — Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäurederivate (Nitroarabin); beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Oxalsäure, eine flüssige Säure (Zuckersäure?) (GUERIN, *A.* 4, 255), Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 4) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Arabinose $C_6H_{12}O_6$ über. Aus Kirschgummi entsteht hierbei zunächst die isomere Cerasinose. — Eine verdünnte Arabinlösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt. (Unterschied und Trennung des Arabins vom Dextrin) (STAEDELER, *A.* 111, 26).

Ein Gemisch von arabinsaurem Kalium und Kaliumdichromat wird am Licht unlöslich unter Bildung von arabinsaurem Kalichromoxyd (EDER, *J. pr.* [2] 19, 299). — Arabin (oder arabisches Gummi) hält Niederschläge oder fein vertheilte Körper anhaltend in Suspension und lässt sie durch die Filter laufen. Versetzt man eine Gummilösung mit Bleiacetat und dann mit Schwefelammonium, so erhält man eine undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit, die sich nicht absetzt, und welche schwarz durchs Filter geht. (Anwendung des Gummis zur Darstellung von Tinte.) — Die Krystallisation leicht löslicher Körper (z. B. Zucker) wird durch die Gegenwart von „Gummi" verhindert oder sehr verlangsamt.

Verbindungen mit Basen: NEUBAUER, *J.* 1854, 624. — $K_2O.(C_{12}H_{22}O_{11})_3$ (bei 100). $CaO.2C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). Durch Kochen von Arabinsäure mit überschüssiger Kalkmilch und Fällen mit Alkohol; — $CaO.6C_{12}H_{20}O_{10}$; — $CaO.C_{12}H_{20}O_{10}.2C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 100°). (HECKMEIJER, *J.* 1858, 482). — $BaO.2C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). — $2PbO.3C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). — $CuO.C_{12}H_{20}O_{10}.C_{12}H_{22}O_{11}$ (HECKMEIJER).

Gummi arabicum. Die beste Sorte kommt von Kordofan. Die nächstbeste Sorte ist das Senegalgummi aus Senegambien; es enthält nur Arabin (RHEM, *J.* 1875, 826). — „Ostindisches Gummi" (Feroniagummi) stammt nicht von einer Acacie, sondern von Feronia elephantum Corr. Es enthält Arabin, Bassorin und Metaarabin (Cerasin). (Rhem). Es steht in seinen Eigenschaften dem Gummi arabicum nicht nach.

Anwendungen des arabischen Gummis. Die feineren Sorten werden zur Liqueurfabrikation verwendet, zu Appreturen und in der Medicin (Oelemulsionen, Pasten u. s. w.). Geringere Sorten dienen als Klebemittel, in der Zeugdruckerei, zur Darstellung von Tinte....

Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$ (?). *Bildung.* Aus Gummi arabicum und (3 Thln.) rauchender Salpetersäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Amorph.

Tetranitrat $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. arabisches Gummi in 5 Thln. kalter rauchender Salpetersäure, giebt 3 Thle. H_2SO_4 hinzu und fällt mit Wasser (BÉCHAMP). — Amorph.

Tetracetylarabin $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. *Bildung.* Aus Gummi arabicum und 2 Thln. Essigsäureanhydrid bei 150° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 265). — Amorph, in Wasser unlöslich. Giebt mit Alkalien wieder lösliches Gummi.

Hexacetylarabin $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Bildung.* Aus arabischem Gummi und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 180° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Aehnelt dem Tetracetylderivat.

Metaarabinsäure (Cerasin). *Vorkommen.* Der in Wasser unlösliche Bestandtheil des Kirschgummis ist metaarabinsaurer Kalk (FREMY, *J.* 1860, 504). In den Runkelrüben (SCHEIBLER, *B.* 6, 612). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Arabinsäure auf 100° (NEUBAUER; GELIS, *J.* 1857, 496). Beim Schütteln von conc. wässriger Gummilösung

mit conc. Schwefelsäure (FREMY, *J.* 1860, 503). — Bedingungen der Umwandlung von Arabin in Metaarabinsäure: BARFORD, *J. pr.* [2] 11, 186. — Amorph. Unlöslich in Wasser. Quillt in Wasser froschlaichartig auf. Geht beim Erwärmen mit Alkalien oder alkalischen Erden in Arabinsäure über.

Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In Runkelrüben, Möhren. Die aus China stammende Pflanzengallerte Agar-Agar besteht aus Pararabin (REICHARDT, *B.* 8, 808). — *Darstellung.* Zerriebene Möhren oder Runkelrüben werden ausgepresst und der Rückstand mit Wasser und hierauf mit Alkohol ausgewaschen. Dann digerirt man den Pressrückstand mit einprocentiger Salzsäure und fällt den sauren Auszug mit Alkohol.

Pulver. Quillt in Wasser gallertartig auf. Löst sich in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Alkalien oder Alkohol gefällt. Geht beim Erwärmen mit Alkalien in Arabinsäure über. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht kein Zucker. Reagirt neutral, zerlegt nicht Carbonate. — $Ba.C_{12}H_{20}O_{11} + {}^3/_2H_2O$. — $Pb.C_{24}H_{42}O_{22}$.

2. Gährungsgummi (Dextran). $C_6H_{10}O_5$ (bei 130°). *Vorkommen.* In den unreifen Runkelrüben (SCHEIBLER, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol.* f. 1875, *p.* 790). *Bildung.* Bei der Milchsäuregährung des Zuckers, neben Milchsäure und Mannit. — *Darstellung.* Bei der Darstellung von Milchsäure wird die vom Calciumlaktat abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat vom Gyps mit Alkohol versetzt (BRÜNING, *A.* 104, 197). — Der bei der „schleimigen" Gährung gebildete Spaltpilzschleim besteht aus den sehr weichen und schleimigen Membranen der Spaltpilze. Er ist vielleicht identisch mit Dextran (NÄGELI, *J. pr.* [2] 17, 409). — Aus Runkelrüben. Bei gewissen Saftgewinnungsmethoden (durch Maceration, Walzenpressarbeit) wird zuweilen eine froschlaichartige Gallerte abgeschieden, die sich beim Kochen mit Kalkmilch nur theilweilweise löst. Die Kalklösung wird, nach dem Sättigen mit CO_2, auf dem Wasserbade concentrirt, mit HCl angesäuert und mit Alkohol gefällt (SCHEIBLER). — Findet sich oft in großer Menge in der Melasse und wird daraus gewonnen durch Versetzen von 200—300 Thln. Melasse mit 100 Thln. Wasser, Ansäuern mit HCl und Zumischen von Alkohol (SCHEIBLER).

Amorph; leicht löslich in Wasser zur klebrigen Flüssigkeit. Wird durch Alkohol als elastische, fadenziehende Masse gefällt. Schmeckt fade. Stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +223°$. Die conc. wässrige Lösung wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt und giebt mit FEHLING'scher Lösung einen hellblauen, schleimigen Niederschlag. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefeläure langsam in Glukose über. Reagirt indifferent. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure. Die froschlaichartige Gallerte des Rübensaftes besteht aus der unlöslichen Modifikation des Dextrans. Durch Alkalien oder Erden geht dieselbe in die lösliche Form über.

3. Holzgummi $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In Laubhölzern, am meisten in der Birke dann in der Esche, Erle, Eiche, Buche, Weide, dem Kirschbaum, sehr wenig im Ahorn. Fehlt in den Nadelhölzern (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 19, 146; POUMARÈDE, FIGUIER, *A.* 64, 388). — *Darstellung.* Sägespäne werden mit Ammoniakwasser 24 Stunden lang digerirt, dann filtrirt, gewaschen und mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,07) übergossen. Man lässt 24 Stunden bei Luftabschluss stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Alkohol. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit schwachem, hierauf mit starkem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen.

Gummiartig. Unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich langsam in 50 Thln. kochendem Wasser. Die Lösung opalisirt stark beim Erkalten, wird aber auf Zusatz von Natron klar. Unlöslich in Alkohol; Alkohol erzeugt indessen in der wässrigen Lösung eine Fällung nur auf Zusatz eines Tropfens Säure (HCl, H_2SO_4) oder Alkalisalze u. s. w. Unlöslich in NH_3, Kalk- und Barytwasser, löslich in Natronlauge. Die Lösung zeigt starke Linksdrehung; in 1—2procentiger Lösung ist $[\alpha]_D = -84°$ (Unterschied von Stärke, bei der $[\alpha]_D = +168°$ ist (THOMSEN, *B.* 13, 2168). Mit Jod entsteht keine Färbung. — Wird durch Bleiessig gefällt. — Wandelt sich beim Kochen mit Schwefelsäure (von 5%) in einen zuckerartigen Körper um, der FEHLING'sche Lösung reducirt, aber mit Hefe nicht gährt.

4. Bassorin $C_6H_{10}O_5$ (bei 110°). *Vorkommen.* Im Traganth, dem freiwillig aus den Stämmen von Astragalus creticus Lam. und Astr. Parnassii Boiss. (Griechenland, Kreta), Astr. versus Oliv. (Kleinasien, Persien) ausfließendem Gummi (SCHMIDT, *A.* 51, 33).

Der in Wasser lösliche Antheil des Traganthgummis ist Arabinsäure (SANDERSLEBEN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen I., Leipzig* 1880. S. 90. — vrgl. dagegen FREMY, *J.* 1860, 504).

Der nur in viel Wasser lösliche Schleim wird durch Alkohol gefällt. Er geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Zucker über. Mit Salpetersäure entstehen Schleimsäure und Oxalsäure.

Der in Wasser nicht lösliche Antheil des Traganthgummis besteht aus Pflanzenzellen (FRANK, *J. pr.* 95, 480).

Anwendungen des Traganthgummis: in der Medicin (zu Pastillen u. s. w.), als Verdickungsmittel, zu Appreturen u. s. w.

5. Leinsamenschleim $C_6H_{10}O_5$. *Darstellung.* 1 Thl. Leinsamen wird mit 3 Thln. Wasser übergossen, nach 24 Stunden das erwärmte Gemenge durch Leinwand filtrirt und das Filtrat mit Alkohol und Salzsäure versetzt. Den Niederschlag behandelt man mit absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT, *A.* 51, 50; FRANK, *J. pr.* 95, 484; KIRCHNER, TOLLENS, *A.* 175, 215). — Verhält sich wie Bassorin. Rechtsdrehend. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in rechtsdrehendes Gummi und Zucker (K., T.).

Der Schleim aus der Wurzel von Althaea officinalis verhält sich ganz wie Leinsamenschleim.

6. Flohsamenschleim $C_{36}H_{58}O_{29}$. *Darstellung.* Wie Leinsamenschleim (SCHMIDT; FRANK; TOLLENS, KIRCHNER). — Verhalten wie bei Bassorin. Löslich in Kupferoxydammoniak. Giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Gummi und Zucker.

7. Caragheenschleim. *Vorkommen.* In einer Alge (Fucus crispus L.) (BLONDEAU, *J.* 1865, 659; FLÜCKIGER, OBERMAIER, *J.* 1868, 805). — Löslich in viel Wasser. Wird von Bleizucker gefällt. Färbt sich mit Schwefelsäure und Jod nicht blau. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Giebt mit Salpetersäure Schleimsäure.

Das Perlmoos (F. crispus) wächst an den Küsten der Bretagne, Normandie, Schottlands, Irlands u. s. w. Es wird als Nahrungsmittel und in der Medicin benutzt; dient zum Klären des Bieres, Appretiren von Geweben u. s. w.

8. Everniin $C_6H_{14}O_7$. *Vorkommen.* In der Flechte Evernia Prunastri (STÜDE, *A.* 131, 241). — *Darstellung.* Die Flechte wird kalt mit verdünnter Natronlauge macerirt und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt. — Amorphes, gelbliches Pulver. Geschmacklos. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich sehr leicht in warmem. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkohol. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Färbt sich nicht mit Jod. Wird von Säuren sehr schnell in Glukose übergeführt.

9. Pflanzenschleime. Die nachfolgenden Schleime unterscheiden sich von den vorhergehenden Gummiarten dadurch, dass sie von Jod blau bis violett gefärbt werden und mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure liefern. In Wasser quellen sie aufserordentlich stark auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Zucker gebildet (FRANK, *J. pr.* 95, 479).

a. **Amyloïd.** (Verschieden von dem Amyloïd aus Cellulose S. 583). *Vorkommen.* Der in Wasser lösliche Bestandtheil der Cotyledonzellen von Tamarindus indica, Hymenaea Courbaril, Schotia latifolia (SCHLEIDEN); in Tropaeolum majus (FRANK) (?). — Löslich in Wasser. Die wässrige Lösung wird durch wässrige Jodlösung gelb, durch alkoholische Jodlösung als blaue Gallerte gefällt.

b. **Quittenschleim** $C_{18}H_{28}O_{14}$ (bei 100°). *Darstellung.* Wie Leinsamenschleim (KIRCHNER, TOLLENS, *A.* 175, 208; vrgl. FRANK, . *pr.* 95, 490). — Grauweifs, faserig. Wird in Wasser gallertartig, bildet aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge einen Schleim. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Cellulose, Gummi und Zucker. Der Zucker wird offenbar durch weitere Umbildung des Gummis gebildet; die Umsetzung des Quittenschleims ist dann: $C_{18}H_{28}O_{14} + H_2O = C_6H_{10}O_5$ (Cellulose) $+ 2C_6H_{10}O_5$ (Gummi).

c. **Salepschleim.** *Vorkommen.* In den Knollen einiger Orchideen (Orchis mascula; Or. Morio; Or. militaris L. ...). — *Darstellung.* Die Orchisknollen werden mit kaltem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung verdunstet (FRANK, *J. pr.* 95, 494). — Wird in der Medicin benutzt.

10. Lichenin (Moosstärke) $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In den Flechtenarten, besonders in Cetraria islandica (isländisches Moos). — *Darstellung.* Man macerirt isländisches Moos mit viel rauchender Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 55, 165; *J.* 1847/48, 831). — Durchscheinende spröde Masse. Quillt in kaltem Wasser und löst sich vollständig in kochendem Wasser. Die heifse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das aufgequollene Lichenin färbt sich mit Jod sehr rasch blau, das durch Kochen gelöste wird auf Zusatz von Jod nicht mehr blau, ebenso wenig die Gallerte, zu welcher die Lösung beim Erkalten gesteht. Fällt man aber die Lösung mit Alkohol, so färbt sich der (mit Wasser gewaschene) Niederschlag mit Jod wieder blau. — Geht beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure in einen Zucker über. — Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure aber keine Schleimsäure. — Verbindet sich mit Basen.

$C_6H_{10}O_5.PbO$. *Bildung.* Durch Fällen einer wässrigen Licheninlösung mit Bleiessig (Mu-DER, *A.* 28, 279).

Isolichenin $C_6H_{10}O_5$. *Darstellung.* Isländisches Moos wird so lange mit neuen Mengen Wasser ausgekocht, als Alkohol noch eine Trübung erzeugt. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich aus den wässrigen Auszügen gallertiges Lichenin ab. Das Filtrat concentrirt man durch Abdampfen und fällt dann durch Alkohol Isolichenin. Das ausgeschiedene Isolichenin reinigt man durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol (BERG, *J.* 1873, 848).

Isolichenin wird von Eisessig nicht verändert, während Lichenin sich damit verbindet und gallertartiges **Triacetyllichenin** $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ liefert. Isolichenin wird von kochendem alkoholischer Kalilauge sehr wenig verändert, das Lichenin ziemlich stark. Lichenin verbindet sich mit Kali und Natron, Isolichenin nicht. Lichenin löst sich in Kupferoxydammoniak, Isolichenin nicht. Lichenin und Isolichenin sind beide in Chlorzink löslich und werden durch Jod und Schwefelsäure nicht gebläut. — Es gelingt nicht, Lichenin in Isolichenin überzuführen oder umgekehrt.

11. Triticin $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Triticum repens (H. MÜLLER, *J.* 1873, 832). — *Darstellung.* Die Queckenwurzel wird mit Alkohol von 25—3[illegible] ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, dann löst man ihn in Wasser und fällt mit Alkohol. — Geschmacklos. Linksdrehend. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Säuren in Levulose über. Gährt nicht mit Hefe, wohl aber mit Diastase. Wird von Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt. Verbindet sich mit Basen. Giebt mit Schwefelsäure eine Triticinschwefelsäure.

12. Dextrin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Das Vorkommen von Dextrin im Pflanzenreich (im Weizen, Gerste, viel (?) in der Manna [BUIGNET, *J.* 1868, 763]) ist zweifelhaft. Es finden sich zwar in den Pflanzen Gummiarten, welche sich ähnlich wie Dextrin verhalten. Ob dieselben aber identisch sind mit Dextrin, ist nicht erwiesen. Noch zweifelhafter ist das Vorkommen von Dextrin im Thierreiche. LIMPRICHT (*A.* 133, 294) isolirte zwar aus dem Pferdefleisch Dextrin; dasselbe ist aber wahrscheinlich erst während der Verarbeitung des Fleisches aus Glykogen gebildet worden (DEMANT, *H.* 3, 200). — *Bildung.* Beim Erhitzen der Stärke auf 200°, oder beim Behandeln derselben mit Diastase oder mit verdünnten Säuren. Dextrin ist das Zwischenprodukt der Umwandlung von Stärke in Zucker. — *Darstellung.* Man löst käufliches Dextrin in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, concentrirt die Lösung durch Abdampfen und fällt mit absolutem Alkohol. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol ist mehrere Male zu wiederholen (PAYEN, *A.* 28, 273). Das Dextrin hält hartnäckig Zucker zurück, welcher nur durch Hefe zu entfernen ist (SULLIVAN, *J.* 1874, 880). — Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass unter Dextrin verschiedene Körper zu verstehen sind, und dass das käufliche Dextrin ein Gemenge ist von Achroodextrin, Erythrodextrin u. s. w. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge. Die Beschreibung der verschiedenen Formen des Dextrins folgt später (S. 603). — Spröde, durchsichtige Masse. Spec. Gew. = 1,03845 (SULLIVAN). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Stark rechtsdrehend, daher von BIOT und PERSOZ (*A.* 6, 2[illegible]) Dextrin genannt. Färbt sich mit Jod roth. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, dabei entsteht keine Schleimsäure. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Glukose übergeführt. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung; reducirt in der Kälte nicht Kupferacetat. Bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure wird selbst bei Siedehitze kein Kupferacetat reducirt (Unterschied von Glukose) (BARFOED, *Fr.* 12, 27). Bei der Oxydation mit wässrigem Brom und dann mit Silberoxyd entsteht Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$. — Verbindet sich mit Basen; Bleiessig erzeugt nur in sehr concentrirter Lösung einen Niederschlag (STAEDELER, *A.* 111, 26). Dagegen wird Dextrin durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Gerbsäure fällt nicht das Dextrin (Unterschied von löslicher Stärke). — Durch überschüssige Diastase geht Dextrin in Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ über (SULLIVAN, *J.* 1876, 8[illegible]). — Die Wirkung der Diastase auf Dextrin wird geschwächt durch den gleichzeitig gebildeten Zucker. Wird Letzterer entfernt (etwa durch Gährung), so wirkt die Diastase aufs neue auf Dextrin ein. Diese Umwandlung des Dextrins erfolgt aber viel langsamer als die Gährung des Zuckers, und deshalb überwiegt in vergohrenen Flüssigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Mehrfache (SCHULZE, MÄRKER, Wagner, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1874, 759). — Bei der durch Schizomyceten bewirkten Gährung wird Alkohol gebildet (FITZ, *B.* 10, 282).

Technische Darstellung von Dextrin. Die Umwandlung der Stärke in Dextrin wird durch Hitze, Säuren oder Diastase (Malz) bewirkt. Das durch Erhitzen der Stärke auf 180—200° dargestellte Dextrin heifst Leiocom. Es ist mehr oder weniger gefärbt. Zu seiner Darstellung kommt die Stärke in erhitzte rotirende, oder in feststehende

und mit Rührwerk versehene Cylinder. In Gegenwart von wenig Säure gelingt die Umwandlung von Stärke in Dextrin bei viel niederer Temperatur, und das Produkt ist natürlich viel weifser. Man benutzt zu diesem Zweck Salpetersäure, Salzsäure oder auch Oxalsäure. Ein Gemisch von 1000 Thln. Stärke, 25 Thln. conc. Salpetersäure und 300 Thln. Wasser wird 1—$1^1/_2$ Stunden lang auf 100—110° erhitzt. — Um durch Diastase Stärke in Dextrin umzuwandeln, wird Stärke mit Wasser und Malzauszug so lange auf 60° erwärmt, bis die Lösung durch Jod nicht mehr gebläut wird. Dann zieht man die Lösung ab und verdampft.

Die Handelswaare ist ein sehr unreines Präparat, das Glukose und Stärke beigemengt enthält.

Anwendung des Dextrins. Das Dextrin findet eine sehr ausgedehnte Verwendung als Surrogat des Gummi, hauptsächlich in der Färberei und Kattundruckerei zum Verdicken der Beizen und Farben. In der Medicin wird es gegen Dispepsie benutzt (wirksamer Bestandtheil des Malzextraktes) und zur Darstellung von Pillen oder Tabletten.

Verbindungen mit Basen: PAYEN. — $(C_6H_9O_5)_2Ba$. *Bildung.* Durch Fällen einer Lösung von Dextrin in wässrigem Alkohol mit alkoholischem Baryt. — $(C_6H_9O_5)_2Pb.PbO$; — $(C_6H_9O_5)_2Pb$.

Verbindungen mit Säuren. **Dinitrodextrin** $C_6H_8(NO_2)_2O_5$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Dextrin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure und fällt mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Löslich in Alkohol von 90%.

Triacetyldextrin $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Stärke mit Essigsäureanhydrid auf 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Essigsäure und Dextrin.

Verschiedene Formen des Dextrins. Lässt man (1000 g) Stärke mit (6 Liter) verdünnter Salzsäure (in 100 Thln.: 12 Thle. HCl) längere Zeit stehen, so färben sich die Stärkekörner mit Jod zuletzt nur gelb. In der überstehenden Flüssigkeit bewirkt festes Jod dann einen blauen Niederschlag, aber nach längerem Stehen bewirkt Jod keine Fällung mehr. Den Körper, welcher ungelöst bleibt und sich mit Jod gelb färbt, nennt NÄGELI Amylodextrin I, den durch Jod als blauen Niederschlag fällbaren: Amylodextrin II (NÄGELI, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig, 1874).

Amylodextrin $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *Bildung.* Bei der Einwirkung schwacher Salzsäure in der Kälte auf Stärke (NÄGELI). Beim Erhitzen von Stärke mit 90procentiger Essigsäure auf 100° („lösliche Stärke", MUSCULUS, *Z.* 1869, 446) oder beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (MUSCULUS, *Z.* 1870, 346; *J.* 1874, 881). In letzterem Falle kocht man die Flüssigkeit so lange, bis sie sich mit Jod violett färbt. Dann sättigt man mit Kreide, dampft zum Syrup ab und lässt in der Kälte stehen. Es bildet sich ein Niederschlag von „unlöslichem Dextrin" (M.). — Das nach NÄGELI dargestellte Amylodextrin I reinigt man durch Abfiltriren, Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen. Es wird dann in kochendem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Ausfrieren abgeschieden. — Die Lösung des Amylodextrins II fällt man mit dem 4—5fachen Volumen Alkohol (von 93%) und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. Es wird ebenfalls in kochendem Wasser gelöst und durch Ausfrieren abgeschieden.

Amylodextrin scheidet sich beim Gefrieren seiner wässrigen Lösung in flachen Scheibchen ab. Dieselben lösen sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in heifsem und scheiden sich aus der Lösung nur beim Gefrieren wieder ab. Stark rechtsdrehend in wässriger Lösung. In Wasser aufgeschlemmtes Amylodextrin färbt sich mit einem Jodkrystall gar nicht oder sehr schwach gelbroth; in einer warmen, wässrigen Lösung von Amylodextrin bewirkt ein Jodkrystall anfangs eine violette, zuletzt eine purpurrothe Färbung. Amylodextrin hat zu Jod eine geringere Verwandtschaft als die Stärke: eine durch Jod gefärbte Amylodextrinlösung wird durch Stärkekörner entfärbt. Amylodextrin löst sich leicht in Alkalien; die Lösung geht beim Kochen langsam in Zucker über. Von verdünnten Säuren wird Amylodextrin rasch in Zucker übergeführt. — Gegen Diastase verhält sich Amylodextrin wie Stärke. Man trage in eine wässrige, mit viel Natriumacetat versetzte Amylodextrinlösung Jodkrystalle ein, so lange noch ein blauer Niederschlag entsteht, filtrire den Niederschlag ab und fälle das Filtrat mit Alkohol. Beiden Niederschlägen entziehe man durch Alkohol das Jod, so bleiben zwei Körper übrig, die sich äusserlich nicht von einander unterscheiden. Aber das aus dem Jodniederschlage erhaltene Produkt giebt in wässriger Lösung mit Jod eine violette Färbung, das Produkt aus der Alkoholfällung hingegen eine rothe Färbung. Daraus scheint zu folgen, dass das Amylodextrin ein Gemenge zweier Körper ist.

Achroodextrin. Unterscheidet sich vom Amylodextrin dadurch, dass es in kaltem Wasser völlig löslich ist, und beim Gefrieren sich nicht ausscheidet. Achroodextrin $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?) (NÄGELI). Bleibt die mit salzsäurehaltigem Wasser übergossene Stärke lange stehen, so erzeugt Jod in der Flüssigkeit keinen blauen Niederschlag (Amylodextrin II) mehr. Die Lösung hält dann Achroodextrin, zu dessen Gewinnung man die Lösung mit $CaCO_3$ neutralisirt, concentrirt und dann mit Alkohol fällt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt (NÄGELI).

Amorphes Pulver. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol, aber nicht durch verdünnte Gerbsäure oder Barytwasser gefällt. Stark rechtsdrehend. — Färbt sich nicht mit Jod. — Reducirt schwach alkalische Kupferlösung (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 410).

MUSCULUS und GRUBER (*H.* 2, 188) unterscheiden 3 Arten von Achroodextrin. Die α-Modifikation hat ein Drehungsvermögen $[\alpha] = +210^0$ und wird durch Diastase schwerer in Zucker übergeführt als Stärke oder Erythrodextrin. 1 g reducirt ebenso viel FEHLING'sche Lösung wie 0,12 g Glukose. — Man erhält sie durch Behandeln der Stärke mit Diastase bei 70°. — Die β-Modifikation wird erhalten, wenn Diastase bei 50—60° auf Stärke einwirkt. Sie dreht $[\alpha] = +190^0$, wird durch Diastase nicht verändert und besitzt das gleiche Reduktionsvermögen wie die α-Modifikation.

Die γ-Modifikation erhält am leichtesten durch Erwärmen von Stärke mit 2procentiger Schwefelsäure, bis Alkohol in der Lösung keine Fällung mehr bewirkt. Durch weiteres Behandeln mit wässriger Schwefelsäure geht das γ-Achroodextrin in Zucker über. — Drehungsvermögen: $[\alpha] = 150^0$. Wird von Diastase nicht angegriffen. 1 g reducirt so viel FEHLING'sche Lösung wie 0,66 g Glukose.

Isomere Achroodextrine: BROWN, HERON, *B.* 12, 1477; BONDONNEAU, *Bl.* 25, 2.

O'SULLIVAN (*Bl.* 32, 494) unterscheidet 4 Dextrine, welche sich unter 4 verschiedenen Bedingungen (aus Stärke) bilden (*Soc.* [1876] 30, 125). Alle diese Dextrine und ebenso die lösliche Stärke zeigen das gleiche Rotationsvermögen (etwa $[\alpha]_j = 2..$) und reduciren nicht FEHLING'sche Lösung. Sie werden durch Saccharomyces cerevisiae nicht in Gährung versetzt. Mit aktiver Diastase, kalt bereitetem Malzauszug und Hefe gehen sie in Alkoholgährung über.

α-Dextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Stärke mit Malzauszug oberhalb 6..°. Ausbeute: 82,6% Dextrin, gemäfs der Gleichung: $12C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) $+ 10C_6H_{10}O_5$. — Farblose, glasige Masse. Giebt mit Jodlösung eine braunrothe Färbung.

β-Dextrin I (= α-Achroodextrin). *Bildung.* Beim Behandeln von Stärke mit Malz bei 64—70°. $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. — Giebt mit Jod keine Färbung. $[\alpha]_j = 216 — 217,5^0$. Wirkt auf FEHLING'sche Lösung nur wenig reducirend ein infolge eines Gehaltes an Beimengungen.

β-Dextrin II. Bildet sich, wenn Stärke nach folgender Gleichung zerlegt wird: $12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O = 3C_{12}H_{22}O_{11} + 6C_6H_{10}O_5$. — Stimmt ganz mit Dextrin β I überein.

β-Dextrin III (= β-Achroodextrin von MUSCULUS, GRUBER?). *Bildung.* Durch Lösen von Stärke in Malzlösungen bei Temperaturen unter 63°. — $[\alpha]_j = 215—217$. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur infolge von Beimengungen.

Acetyldextrin $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Achroo- und Erythrodextrin geben beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dasselbe Acetylderivat (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Pulver. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in heifsem Wasser, in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, löslich in einem heifsem Gemisch von Alkohol und Essigäther.

Maltodextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Stärkekleister mit Diastase oberhalb 65° (HERZFELD, *B.* 12, 2120). Das Produkt wird durch oft wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol (von 90%) gereinigt. — Unkrystallisirbares Gummi. Löst sich rasch und sehr leicht in kaltem Wasser. In heifsem Alkohol sehr wenig leichter löslich als in kaltem; unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. $[\alpha] = 164,2^0$ (BONDONNEAU, *Bl.* 25,5), 169,9—173,4° (HERZFELD). Reducirt FEHLING'sche Lösung (⅓ so stark wie Maltose).

Das **Acetylderivat** ist in Alkohol leicht löslich (Unterschied von Erythro- und Achroodextrin). Schmelzp.: 98° (HERZFELD, *B.* 13, 267).

Künstliches Dextrin. *Bildung.* Durch Lösen von wasserfreier Glukose in conc. Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Alkohol (von 95%). Man lässt das Gemenge 3 Wochen lang in der Kälte stehen (MUSCULUS, *Bl.* 18, 68). — Amorph, geschmacklos. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Färbt sich nicht mit Jod. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Dreht zweimal so stark nach rechts wie Glukose. Wird von Diastase sehr langsam angegriffen. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Glukose übergeführt.

Holzdextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Baumwolle mit concentrirten Säuren (HCl, H_2SO_4) (Béchamp, *J. pr.* 69, 449). Unterscheidet sich vom Dextrin durch ein geringeres Rotationsvermögen (= + 88,9°) und dadurch, dass sein Dinitroderivat $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ sich in 90 procentigem Alkohol weniger löst, als die Dinitroverbindung des gewöhnlichen Dextrins (Béchamp, *J.* 1860, 521).

Weingummi. *Vorkommen.* Im Wein (Pasteur; Béchamp, *J.* 1875, 987; Chancel, *J.* 1875, 987; vgl. Neubauer, *Fr.* 15, 194). *Darstellung.* Man versetzt die Lösung des Rohproduktes in wässrigem Alkohol mit einigen Tropfen Eisenchlorid und dann mit $CaCO_3$. Dadurch wird das Gummi gefällt (Chancel).

Reducirt 7 mal weniger Kupferoxyd wie Glukose. Rechtsdrehend. Durch das Gemenge von Eisenchlorid und $CaCO_3$ wird Gummi, aber kein Dextrin gefällt (Roussin, *J.* 1869, 951). Daher ist das Weingummi kein dextrinartiger Körper.

13. Sinistrin (= Achroodextrin?) $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In der weifsen und rothen Meerzwiebel (Urginea Scilla Steink.) (Schmiedeberg, *H.* 3, 112). — *Darstellung.* Gepulverte Meerzwiebel wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat entbleit man mit H_2S und giebt dann, nach dem Abfiltriren von PbS, Kalkmilch hinzu. Hierdurch wird die Kalkverbindung des Sinistrins gefällt, welche man durch CO_2 zerlegt. Das in Lösung gegangene Sinistrin wird durch absoluten Alkohol gefällt. Man reinigt es durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit absol. Alkohol.

Pulver. In Wasser in jedem Verhältniss löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -41{,}4°$. Färbt sich nicht mit Jod. Löst Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali, reducirt aber nicht Fehling'sche Lösung. Wird von Bleiessig nur nach dem Zusatz von NH_3 gefällt. Wird von Diastase nicht verändert. Geht bei $^1/_4$—$^1/_2$stündigem Erwärmen mit verdünnter (1—2 procentiger) Schwefelsäure in ein Gemenge von (5 Thln.) Levulose und (1 Thl.?) einer inaktiven Glukose (die Fehling'sche Lösung ebenso stark reducirt wie gewöhnliche Glukose) über. Bildet mit Kalk eine amorphe, in Wasser wenig lösliche Verbindung.

Alkoholat $2C_6H_{10}O_5.C_2H_6O$(?). Das unter Alkohol wasserfrei gewordene Sinistrin hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, hartnäckig Alkohol zurück.

14. Levulin (Synanthrose) $C_6H_{10}O_5$ (bei 110°) (Popp, *A.* 156, 181; Dieck, Tollens, *A.* 198, 228). *Vorkommen.* Neben Inulin in den Knollen der Synanthereen (in den Knollen von Dahlia variabilis, Helianthus tuberosus). Tobinambursaft hält 8—12% Levulin (D., T.). — *Darstellung.* Der ausgepresste Saft der Dahlienknollen u. s. w. wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, die freie Säure darin durch Magnesiumcarbonat abgestumpft und dann die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Den Rückstand zieht man wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol aus, bis er optisch-inaktiv geworden ist. Dann wird er mit möglichst wenig absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Inulin zurückbleibt. Der alkoholische Auszug wird mit Aether gefällt.

Sehr lockere amorphe Masse. Sehr hygroskopisch und zerfliefslich. Optisch-inaktiv. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Hydratwasser im Vacuum über Schwefelsäure. — Schmeckt fade, durchaus nicht süfs. — Bräunt sich bei 140—145°, unter Caramelbildung, und zerfällt in Glukose und Levulose. Wird beim Kochen mit verd. Säuren in Glukose und Levulose gespalten. — Bei der trocknen Destillation werden Aceton, Essigsäure, [illegible] CO und CH_4 erhalten. — Wird von verd. Salpetersäure zu Zuckersäure und [illegible] oxydirt. — Wird durch Alkalien nicht gebräunt. Reducirt nicht Fehling'sche [illegible] Direkt nicht gährungsfähig, wird aber durch Hefe invertirt und geht daher, [illegible] mit Hefe in Berührung, in Alkoholgährung über. — Wird durch Bleiessig [illegible] Verbindet sich nicht mit NaCl. u. s. w. Verhindert die Fällung von [illegible] durch Alkalien. — Giebt mit Silbernitrat in der Kälte eine weiße [illegible] wärmen wird Silber reducirt.

$C_{12}H_{18}O_{11}.Ba_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen [illegible] Barytwasser. — Amorph, schwer löslich in Wasser, unlöslich in [illegible] Aus alkoholischer Synanthroselösung und alkoholischem Bleiessig. [illegible]

XL. Pektinstoffe (Pflanzen[illegible]

In Früchten (Birnen, Aepfeln), fleischigen Wurzeln [illegible] rinden (Braconnot, *A.* 5, 280) finden sich Körper [illegible] Alkohol gallertartig gefällt werden und deshalb [illegible]

dieses Gehaltes an Pektin erstarren Abkochungen von gewissen **Früchten zur** Gallerte. Die Pektinkörper sind von CHODNEW, (*A.* 51, 355) und **FREMY** (*A.* 67, 257) mit zum Theil abweichenden Resultaten untersucht worden. Beide Forscher fanden nur übereinstimmend, dass das Pektin weniger Wasserstoff als ein Kohlenhydrat enthält. Eins der Endprodukte der Umwandlung von Pektin (FREMY's Metapektinsäure $C_8H_{14}O_9$) ist übrigens als Arabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ erkannt worden und damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Pektinkörper als Kohlenhydrate zu betrachten sind. Nach FRÉMY enthalten unreife Früchte, fleischige Wurzeln u. s. w. in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Pektose. Diese Substanz verleiht den unreifen Früchten u. s. w. ihre Härte und verursacht durch ihre Verbindung mit Kalk das Hartwerden der Früchte beim Kochen mit kalkhaltigem Wasser. Die Pektose ist sehr leicht veränderlich und deshalb nicht rein isolirt. Beim Reifen der Früchte oder beim Erwärmen mit verd. Säuren (auch Essigsäure) geht Pektose in Pektin über.

1. Pektin. *Darstellung.* Zur Darstellung von Pektin wird der Saft sehr reifer Birnen durch Oxalsäure vom Kalk und durch Tannin von Albuminaten befreit und endlich mit Alkohol gefällt. Man reinigt das gefällte Pektin durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol.

FREMY giebt dem Pektin die Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$, — CHODNEW: $C_{28}H_{42}O_{24}$. FIGUIER und POUMARÈDE fanden dieselbe Formel $C_9H_{14}O_8$ für Pektin aus Enzianwurzel und aus Möhren (*A.* 64, 390). Pektin aus Aepfeln, Möhren, Rüben: $C_6H_8O_5$ (MULDER, *J.* 28, 282).

FREMY's Pektin ist amorph, löslich in Wasser. Fällbar durch Alkohol als Gallerte aus verdünnter, in langen Fäden aus concentrirter Auflösung. Wird durch Bleiessig aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Wird durch Barytwasser vollständig ausgefällt. Geht mit Alkalien oder Erden in Berührung rasch in Pektinsäure über. Wird von Säuren in Arabinsäure („Metapektinsäure") übergeführt. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser wandelt es sich in Parapektin um.

Parapektin. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Pektin mit Wasser (FREMY). Verhält sich ganz wie Pektin und besitzt, bei 140° getrocknet, dieselbe Zusammensetzung wie Letzteres. Unterscheidet sich vom Pektin nur durch seine Fällbarkeit durch Bleizucker.

Metapektin. *Bildung.* Parapektin geht beim Kochen mit verdünnten Säuren rasch in Metapektin über (FREMY). Zusammensetzung, äussere Eigenschaften ganz wie Pektin. Reagirt sauer. Wird durch $BaCl_2$ gefällt (Unterschied von Pektin und Parapektin); Niederschlag: $C_{32}H_{46}O_{31}.BaO$. — Bildet mit Säuren (HCl, H_2SO_4..) in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare, Verbindungen.

Pektosinsäure $C_{32}H_{46}O_{31}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pektin mit kalten, verdünnten, ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder bei der Einwirkung von Pektase auf Pektin (FREMY).

2. Pektase ist ein Ferment, das sich im Safte der Möhren und Runkelrüben, im löslichen Zustande befindet und daraus durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden kann. In den sauren Früchten ist die Pektase in unlöslicher Form enthalten (FREMY). — Gallertartig. Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in saurem Wasser. Die Lösung in kochendem Wasser gelatinirt beim Erkalten. Geht beim Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Alkalien rasch in Pektinsäure über. — $2BaO.C_{32}H_{44}O_{30}$. — $2PbO.C_{32}H_{44}O_{30}$.

3. Pektinsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Pektin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Bei längerer Einwirkung von Pektase auf Pektin bei 30° (FREMY). — *Darstellung.* Das gut gewaschene Mark von Möhren (Pektase enthaltend) wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gekocht und das Filtrat mit genügend Soda gekocht. Wendet man zu viel Soda an, so entsteht Arabinsäure, wendet man zu wenig an, so wird Pektosinsäure gebildet.

Formel: $C_{16}H_{22}O_{15}$ (FREMY); $C_{14}H_{20}O_{13}$ (CHODNEW). Wird aus der Lösung der Salze gallertartig gefällt. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kochendem; unlöslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Parapektinsäure und dann in Arabinsäure über. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren bei Siedehitze rasch in Arabinsäure übergeführt. Salpetersäure liefert Oxalsäure und Schleimsäure (REGNAULT). CHODNEW erhielt nur bei der Oxydation von Pektin, aber nicht von Pektinsäure, Schleimsäure. —

Salze: CHODNEW. Die pektinsauren Alkalien sind in Wasser löslich; die übrigen Salze bilden unlösliche Gallerten. — $Na_2.C_{14}H_{20}O_{14}$. — $K_2.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 130°). — $Ca.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 120°). — $Ba.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 120°). — $3PbO.C_{28}H_{38}O_{25}$ (Ch.) $= Pb.C_{16}H_{20}O_{15}$ (FRÉMY). — $Ag_2.C_{14}H_{20}O_{14}$ (Ch.) $= Ag_2.C_{16}H_{20}O_{15}$ (F.).

Parapektinsäure $C_{24}H_{34}O_{23}$ (FREMY). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Pektinsäure oder von pektinsauren Salzen mit Wasser. — Amorph. Reagirt sauer. Bildet mit Alkalien lösliche Salze. Wird von überschüssigem Barytwasser gefällt. — $K_4.C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°). — $Pb_2.C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°).

Metapektinsäure (Arabinsäure). *Bildung.* Pektin, Pektosinsäure und Pektinsäure werden durch überschüssige Alkalien in Metapektinsäure übergeführt (FREMY). In einer späteren Arbeit (*J.* 1859, 540) zeigte FREMY, dass sich Metapektinsäure mit Leichtigkeit darstellen lässt durch Behandeln des Markes von Runkelrüben mit Kalkmilch. SCHEIBLER wies die Identität der Metapéktinsäure mit Arabin nach (S. 598) und widerlegte damit die von FREMY für Metapektinsäure aufgestellte Formel $C_8H_{14}O_9$. In dem Saft der meisten Gewächse fand FREMY metapektinsaure Salze. Er beobachtete ferner, dass nur solche Utriculargewebe von Pflanzen Metapektinsäure liefern, welche Pektose enthalten. Da nun, nach SCHEIBLER, das Arabin in den Rüben in der Form von unlöslichem Metarabin enthalten ist, so wäre Pektose nichts anderes als Metarabin. Aber auch REICHARDT's Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ (S. 600), aus Rüben, ist ein gallertartiger Körper und daher vielleicht identisch mit einem der FREMY'schen Pektinkörper. STÜDE, (*A.* 131, 244) bestreitet das Vorkommen einer unlöslichen Pektose in den Pflanzen. Nach ihm ist das Pektin, an Kalk gebunden, in den Pflanzen enthalten und, beim Behandeln mit Säuren, wird einfach das Pektin in Freiheit gesetzt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pektin entsteht keine Glukose.

Pektinkörper aus der Rinde des Stammes und der Zweige von **Aesculus hippocastanum** $C_{32}H_{44}O_{32}$ (bei 120°). Gallerte. Giebt beim Schmelzen mit Kali Ameisensäure und Protokatechusäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 381).

Pektinkörper aus den Kapseln der **Rosskastanie** $C_{32}H_{42}O_{31}$ (bei 120°) (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 727).

Pektinkörper aus den Früchten von **Syringa vulgaris** $C_{32}H_{46}O_{31}$ (PAYR, *J.* 1856, 692).

Pektinkörper aus den Früchten von **Gardenia grandiflora** $C_{54}H_{94}O_{63}$(?) (MAYER, *J.* 1856, 692).

Pektinkörper im **Tragantgummi:** GIRAUD, *B.* 8, 340.

XLI. Zersetzungsprodukte der Kohlenhydrate.

1. Caramel. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker auf 210° entsteht ein Gemenge von Substanzen, das als Caramel bezeichnet wird. Erhitzt man bis 190°, so ist das Hauptprodukt Caramelan, wenn der Gewichtsverlust nur 12% beträgt. Bei einem Gewichtsverluste von 14—15% ist der Rückstand vorzugsweise reich an Caramelen, bei einem Gewichtsverlust von 20% besteht er fast ganz aus Caramelin (GÉLIS, *A. ch.* [3] 52, 352). Spec. Gew. der (rohen) Caramellösungen: HOFMANN, GRAHAM, REDWOOD, *J.* 1852, 803.

2. Caramelan $C_{12}H_{18}O_9$. *Darstellung.* Rohes Caramel wird mit Alkohol (von 84%) ausgezogen und das in Lösung Gegangene durch Gährung vom Zucker befreit. Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wobei Caramelan zurückbleibt (GÉLIS; vgl. POHL, *J.* 1860, 506).

Caramelan entsteht auch beim Erhitzen von Glukose (GÉLIS, *J.* 1862, 471). [illegible] durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten (GÉLIS). Hart und spröde, [illegible] weich; zerfliefslich. Geruchlos, sehr bitter schmeckend. Leicht löslich in [illegible] löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche [illegible] nicht in Zucker verwandelt werden (Unterschied von Glukosen). — [illegible] säure zu Oxalsäure oxydirt. — Die wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen [illegible] In alkoholischer Lösung entstehen Fällungen: durch Baryt — 2BaO.[illegible] zucker — $PbO.C_{12}H_{16}O_8$; durch ammoniakalische Bleizuckerlösung — [illegible]

3. Caramelen $C_{36}H_{50}O_{25}$. *Darstellung.* Der in Alkohol von [illegible] des rohen Caramels giebt an kaltes Wasser Caramelen ab. [illegible] Wasser und Fällen mit Alkohol (GÉLIS). — Mahagonyrothe, [illegible] schwer in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt [illegible] mit Salpetersäure Oxalsäure. — $BaO.C_{36}H_{48}O_{24}$; — PbO.[illegible]

4. Caramelin $C_{96}H_{102}O_{51}$ (bei 120°) (?). *Darstellung.* [illegible] Rückstand des rohen Caramels (GÉLIS). — Schwarz, [illegible]

FEHLING'sche Lösung. Löst sich beim Kochen mit Wasser; die Lösung wird durch alle Metallsalze gefällt. — $BaO.C_{96}H_{100}O_{50}$; — $2BaO.C_{96}H_{100}O_{50}$. — $PbO.C_{96}H_{100}O_{50}$.

GÉLIS unterscheidet 3 Modifikationen des Caramelins: eine in Wasser lösliche, eine in Wasser unlösliche, aber in andern Reagenzien lösliche, drittens eine in allen Lösungsmitteln unlösliche Modifikation.

Durch Erhitzen von Rohrzucker auf 250° erhielt VÖLCKEL (*J.* 1852, 651) schwarzes **Caramelin** $C_{24}H_{26}O_{13}$ (von VÖLCKEL Caramelan genannt), unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Kali. — Durch kurzes Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 15—30 Thln. $SnCl_4$ auf 120—130° erhielt MAUMENÉ (*J.* 1854, 745) schwarzbraunes Caramelin $C_6H_4O_2$ unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Glukose, Cellulose und Dextrin liefern denselben Körper. — Durch 8tägiges Erhitzen von Rohrzucker auf 153° entsteht schwarzbraunes Caramelin $C_7H_4O_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1872, 783).

Unterwirft man eine wässrige Lösung von Caramel der Dialyse, so treten Caramelan und Caramelen aus dem Dialysator aus und Caramelin $C_{24}H_{30}O_{15}$ bleibt zurück (GRAHAM, *J.* 1861, 79). Dasselbe wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum hinterbleibt es als schwarze, glänzende Masse, löslich in Wasser. Verdampft man die Lösung bei 100°, so wird es in Wasser unlöslich. Die wässrige Lösung des Caramelins ist geschmacklos und wird durch die kleinsten Mengen Mineralsäuren, Kochsalz, Alkalisulfate u. s. w. gefällt.

5. Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Milchzucker auf 180° (LIEBEN, 1856, 647). Die erhitzte Masse wird durch Auskochen mit Alkohol von den beigemengten Körpern befreit. — Dunkelbraune, glänzende, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen kaffeebraunen Niederschlag. Geht bei längerem Erhitzen auf 170° in einen in Wasser unlöslichen Körper über. — $CuO.C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 100°). Geht bei 150° über in $CuO.C_{12}H_{18}O_9$.

6. Assamar. a. **Assamar** von REICHENBACH (*A.* 49, 1). *Bildung.* Beim Rösten von Brod, Stärke, Gummi u. s. w. — *Darstellung.* Braungeröstetes Brod wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser und Kalk gekocht. Die wässrige Lösung fällt man mit Alkohol, verdunstet das Filtrat, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und versetzt mit Aether. Dadurch werden Beimengungen gefällt und Assamar bleibt in Lösung. — Weiche, bernsteingelbe Masse. Schmeckt sehr bitter. Zerfliefslich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt Gold- und Silberlösung. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

b. **Assamar** von VÖLCKEL (*A.* 85, 74) $C_{20}H_{22}O_{11}$ (?). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Rohrzucker. — *Darstellung.* Die bei der Destillation von Zucker erhaltene wässrige Schicht wird mit Soda genau neutralisirt und im Wasserbade verdunstet. Dem Rückstand zieht man mit absl. Alkohol aus und fällt durch Aetherzusatz das gelöste Natriumacetat. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande durch Aether das Assamar ausgezogen. — Gelbrother, dickflüssiger Syrup. Fängt bei 120° an sich zu zersetzen. Sehr hygroskopisch. Reducirt Silberlösung. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Die wässrige Lösung nimmt bei mehrjährigem Stehen einen süfsen Geschmack an (POHL, *J.* 1860, 506).

7. Pyrodextrin $C_{48}H_{74}O_{37}$ (bei 160°). *Bildung.* Beim Erhitzen von Stärke auf 220—230° (GÉLIS, *J.* 1857, 494). Ist in allen bis zur Bräunung erhitzten stärkemehlhaltigen Substanzen enthalten. — *Darstellung.* Die geröstete Stärke wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt in Wasser gelöst und durch Alkohol niedergeschlagen. — Braun, brüchig. Löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Verändert sich nicht bei 200°. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in der Wärme, sehr langsam angegriffen. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch Barytwasser gefällt, durch Bleizucker erst auf Zusatz von Alkohol. — $BaO.C_{24}H_{36}O_{18}$ (bei 160°). — $PbO.C_{24}H_{36}O_{18}$.

8. Huminsubstanzen. Zu den Huminsubstanzen rechnet man braune oder schwarze Körper, welche sich beim Faulen organischer Substanzen bilden und in der Ackerkrume, im Torf u. s. w. enthalten sind. Aehnliche (oder identische?) Substanzen bilden sich beim Behandeln von Kohlenhydraten (Stärke, Zucker ...) mit Säuren und Alkalien. Sie haben meistens einen sauren Charakter (MULDER. *A.* 36, 243).

Huminsäure aus faulem Holze, Torfe u. s. w. *Darstellung.* Torf wird mit Wasser und Weingeist gewaschen, dann mit Soda ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt (MULDER).

MULDER fand die Huminsäure stets stickstoffhaltig (3% Stickstoff). — DETMER (*J.* 1873, 844) fand die Huminsäure aus Torf stickstofffrei und der Formel $C_{60}H_{54}O_{27}$ ent-

sprechend zusammengesetzt. — Nach ihm ist die Huminsäure amorph, in heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem, reagirt sauer und zerlegt Carbonate. DETMER erhielt durch Fällung folgende Salze: $C_{60}H_{46}O_{27}.Ca_3(NH_4)_2$; — $C_{60}H_{46}O_{27}.Fe_2(NH_4)_2$; — $C_{60}H_{46}O_{27}.Ag_8$.

THÉNARD (*J.* 1876, 878) reinigt die Huminsäure durch 48stündiges Abkühlen der frisch gefällten und gut gewaschenen Säure auf — 12 bis — 15°. Nach dem Aufthauen wird die Huminsäure abfiltrirt und gewaschen. Sie ist aschenfrei und entspricht der Formel $C_{24}H_{10}O_{10}$.

Aus dem faulen Holze alter Ulmen-, Eichen- und Weidenbäume isolirte LEFORT (*Z.* 1867, 669) eine **Xylylsäure** $C_{24}H_{30}O_{17}$ (bei 120°). — Salze: $Ca.C_{24}H_{28}O_{17}$. — $Ba.C_{24}H_{28}O_{17}$.

An einem **faulenden Buchenholzstocke** wurde ein harziger, in Wasser leicht löslicher Körper gefunden, der aus den huminsauren Salzen von Ammoniak, Kali und Natron bestand (LIEBERMANN, LETTENMAYER, *B.* 7, 408). Die gefällte Huminsäure war stickstofffrei und löste sich, nach dem Trocknen, nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und nur schwierig in Alkalien. Zusammensetzung: C = 53,6; H = 4,9.

Huminkörper (vermoderter Torf), der nach einem Erdstofs auf dem Wasser des schottischen Sees Loch Dochart schwamm: GREGORY, *A.* 41, 365. Gefunden: C = 76,7, H = 4,7.

Verhalten der Humussubstanz aus Dammerde, faulem Holz und Torf: SOUBEIRAN, *J.* 1850, 651.

Verhalten der Huminsäure: SIMON, *J.* 1875, 822.

Als **Quellsäure** und **Quellsatzsäure** bezeichnete BERZELIUS (*P.* 29, 3 und 238) zwei Säuren, die er aus dem Ocher der eisenhaltigen Porlaquelle in Schweden isolirte. Zu ihrer Darstellung kochte er den Ocher mit Kalilauge, versetzte den alkalischen Auszug mit Essigsäure und fällte durch Kupferacetat quellsaures Kupfer. Im Filtrate davon fiel, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat, quellsatzsaures Kupfer nieder.

Huminsäuren durch Einwirkung von Säuren auf Kohlehydrate gebildet. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, neben Ameisensäure. Die Bildung der Huminkörper geht auch bei Luftabschluss vor sich. Die gefällten Huminkörper lösen sich nicht vollständig in NH_3. Die aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die unlösliche Säure. Je höher erhitzt wird, um so mehr bildet sich von der unlöslichen Huminsäure. — Die gefällte Huminsäure wird, nach dem Trocknen, nur zum Theil löslich in Alkalien. — Die Analysen der Huminsäure entsprechen der Formel $C_{24}H_{18}O_9$ (STEIN, *A.* 30, 84; MULDER). — MULDER unterscheidet verschiedene Huminsäuren und stellte Salze dieser Säuren dar. Dem Kupfersalz giebt er die Formel $C_{40}H_{28}O_{13}.Cu$.

Huminkörper durch Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate gebildet. Beim Kochen von Glukose u. s. w. mit Alkalien oder Baryt entstehen Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ und Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. Lässt man die Einwirkung des Barythydrates längere Zeit und in conc. Lösung erfolgen, so entsteht eine Melassinsäure $C_{12}H_{10}O_5$ (?) (PÉLIGOT, *A.* 30, 77). Die Säure wird aus der Lösung durch HCl gefällt und ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

Durch Erhitzen von Holzfaser mit (1/2 Thl.) Aetzkali auf 360° erhielt PÉLIGOT (*A. ch.* [2] 73, 208) eine braungelbe Huminsäure (mit C = 65,8—67,6; H = 6,25). Wurden gleiche Theile Holzfaser und Aetzkali erhitzt, so resultirte eine schwarze Huminsäure (mit C = 71,5—72,3; H = 5,8—6,2).

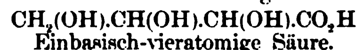
Huminkörper aus Retortenkohle. *Bildung.* Bei der Elektrolyse von 5 procent. Ammoniak unter Anwendung von Elektroden aus (mit Chlor) gereinigter Retortenkohle (MILLOT, *Bl.* 33, 263).

Analyse: C = 54,8; H = 4,0; N = 12,4. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Alkalien, in viel Wasser, aber nicht in Alkohol. Wird, nach dem Trocknen bei 150°, völlig unlöslich. Entwickelt beim Kochen mit Kali kein NH_3; beim Schmelzen mit Kali wird KCN gebildet. Auch bei der Elektrolyse von verdünnter Kalilauge (mit Kohleelektroden) entsteht eine (stickstofffreie) Huminsäure.

Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Die Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff können ein- oder zweibasisch sein. Im ersten Falle enthalten sie nur einmal die Carboxylgruppe und also noch 3 Atome Sauerstoff, welche mit einer oder zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein können. Sind diese

3 Sauerstoffatome als Hydroxyl vorhanden, so hat man es mit einer vieratomig-einbasischen Säure zu thun. Hat die Säure nur zwei oder eine Hydroxylgruppe, so resultiren einbasisch-dreiatomige oder einbasisch-zweiatomige Säuren.



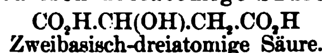
$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$
Einbasisch-vieratomige Säure.



$CH_2(OH).CO.CH(OH).CO_2H$
Einbasisch-dreiatomige Säure.

Sind endlich alle 3 Sauerstoffatome beiderseits an Kohlenstoffatom gebunden, so liegt eine einbasisch-einatomige Säure vor.

In den zweibasischen Säuren mit O_5 sind natürlich zwei Carboxylgruppen vorhanden, und das letzte Sauerstoffatom kann beiderseits an Kohlenstoff oder zum Theil an Wasserstoff gebunden sein. Es entstehen auf diese Weise zweibasisch-zweiatomige und zweibasisch-dreiatomige Säuren.



$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$
Zweibasisch-dreiatomige Säure.



$CO_2H.CH_2.O.CH_2.CO_2H$
Zweibasisch-zweiatomige Säure.

Die Säuren mit O_5 sind nicht flüchtig. Jene Säuren, welche 2 Carboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, verlieren beim Erwärmen sehr leicht CO_2:



$$CH_3.C(OH).(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH(OH).CO_2H.$$

Mehratomige Säuren, deren Carboxylgruppen entfernt gelagert sind, verlieren in der Wärme leicht ein Molekül Wasser.



$$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H = H_2O + CO_2H.CH:CH_2.CO_2H.$$

Bemerkenswerth ist in diesen Fällen der Umstand, dass die Wasserabscheidung zunächst nicht auf Kosten der Hydroxylgruppen im Carboxyl erfolgt.

XLII. Säure $C_nH_{2n}O_5$.

Erythroglucinsäure $C_4H_8O_5 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Erythrit $C_4H_{10}O_4$ mit Salpetersäure (LAMPARTER, *A.* 134, 260) oder mit Platinmohr (SELL, *Z.* 1866, 12). — *Darstellung.* Man löst 30 g Erythrit in 300 ccm Wasser und giebt 15—20 g vorher mit Bimsstein gemengten Platinmohr hinzu. Die Lösung wird hierauf concentrirt, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (S.). — Man versetzt eine erwärmte concentrirte Lösung von Erythrit mit rauchender Salpetersäure, dampft ein und fällt mit Barytwasser (L.).

Die freie Säure ist gummiartig (L); sie bildet lange Nadeln, die von einem Syrup durchtränkt sind (S.). Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.C_4H_6O_5 + H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Fällen der Säure mit Barytwasser. Amorphes Pulver, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser. Wird aus der Lösung in Säuren nicht durch Alkalien niedergeschlagen (L.). — $Pb.C_4H_6O_5$ (bei 160°). Amorpher Niederschlag (L.). — Das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der sich bald, unter Spiegelbildung, schwärzt.

XLIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. **Tartronsäure** (Oxymalonsäure) $C_3H_4O_5 = CH(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der freiwilligen Zersetzung der Nitroweinsäure $C_4H_4(NO_2)_2O_6$ in wässriger Lösung (DESSAIGNES, *A.* 89, 339). Bei der Reduktion von Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$ mit Natriumamalgam (DEICHSEL, *Z.* 1865, 69). Aus Brommalonsäure $C_3H_3BrO_4$ und Silberoxyd oder beim Kochen von Bromcyanessigsäure $CHBr(CN).CO_2H$ mit Kalilauge (PETRIEW, *Ж.* 10, 152). Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3$ mit Barytwasser bei 30—40° (GRIMAUX, *Bl.* 27, 440). Bei der Oxydation von Glukose mit Kupferoxyd und Kali (CLAUS, *A.* 147, 114 = Gummisäure). Bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (? SADTLER, *B.* 8, 1456). — Carboxytartronsaures Natrium zerfällt bei 100° in CO_2 und tartronsaures Natrium. $C_3H_2Na_2O_7 = CO_2 + Na_2.C_3H_2O_5$ (GRUBER, *B.* 12, 514). Chlormalonsäureester giebt beim Verseifen mit Kali nur Tartronsäure $CHCl(CO_2C_2H_5)_2 + 3H_2O = HCl + C_3H_4O_5 + 2C_2H_6O$ (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 600). Beim Uebergießen von Cyankalium mit Glyoxylsäure und Kochen des Produktes mit Baryt (BÖTTINGER, *B.* 14, 729). $CHO.CHO + HCN + 2H_2O = C_3H_4O_5 + NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,925) und fügt nach und nach 20 g Nitroweinsäure hinzu, die erst aus Wasser bei 0° und dann aus Aether umkrystallisirt worden ist. Nach beendeter Gasentwicklung presst man die Krystalle ab, löst sie

in Wasser, verdampft bei 100°, behandelt mit Aether und krystallisirt aus Wasser um (DEMOLE, *B.* 10, 1789).

Prismatische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 145° (GRIMAUX; PETRIEW), 150—151° (DEMOLE). Schmilzt unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von Glykolid bei 155° (GRUBER), bei 182° (CONRAD, BISCHOFF), 183° (BÖTTINGER). $C_3H_4O_5 = CO_2 + C_2H_2O_2 + H_2O$. — Das saure Ammoniaksalz spaltet sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Glykolsäureamid (DESSAIGNES).

Salze: PETRIEW. — $(NH_4)_2.C_3H_2O_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. — $K_2.C_3H_2O_5 + H_2O$. Nadeln. Wird durch Alkohol in Blättchen gefällt. — $Ca.C_3H_2O_5$. Krystallinisches Pulver. — $Ba.C_3H_2O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, geht bald in Blättchen über. Löslich in sehr viel kochendem Wasser. Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ und mit $1H_2O$ (GRUBER). — $Cd.\bar{A}$ (GRUBER). — Das Bleisalz ist ein in Wasser unlöslicher krystallinischer Niederschlag. — $Pb_3(C_3HO_5)_2 + 2H_2O$ (GRUBER). — $Ag_2.C_3H_2O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Aeufserst wenig löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich oberhalb 100°.

Tartronaminsäure $C_3H_5NO_4 = CH(OH)\langle^{CO.NH_2}_{CO.OH}$. *Bildung.* Dialursaures Natron (1 Thl. in 17 Thln. Wasser gelöst) zersetzt sich bei 20stündigem Kochen in CO_2, NH_3 und tartronaminsaures Natron (MENSCHUTKIN, *Ж.* 8, 177; *A.* 182, 82). Die (bis auf 4 Thle.) eingedampfte Lösung wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Tartronaminsäure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Grofse Nadeln oder Prismen. Schmilzt und zersetzt sich bei 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird von salpetriger Säure glatt gespalten in CO_2 und Glykolsäure. Ebenso wirkt kochende Barytlösung, wobei vielleicht zunächst Tartronsäure entsteht. Jod ist ohne Wirkung.

$K.C_3H_4N_4O_4 + H_2O$. — $Ba.(C_3H_4NO_4)_2 + H_2O$ Undeutliche Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bei 100°. — $Pb(C_3H_4NO_4)_2 + {}^1/_2H_2O$ (charakteristisch). Nadeln, in heifsem Wasser leicht löslich. — $Ag.C_3H_4NO_4$ Nadeln oder kleine Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Gummisäure. Beim Kochen von Glykose mit Kali und Kupferoxydhydrat oder Kupfercarbonat entsteht offenbar Tartronsäure (CLAUS). REICHARDT, welcher diese Reaktion zuerst ausführte (A. 127, 300), nannte die Säure Gummisäure und gab ihr die Formel $C_3H_5O_5$. Eingehender wurde die Säure von FELSKO untersucht (*A.* 149, 356). Was R. und F. von der Gummisäure angeben passt auf Tartronsäure. Nach FELSKO ist die Gummisäure dreibasisch, es sind aber die Formeln der Salze (inclusive des Krystallwassers) nur aus den Metallbestimmungen abgeleitet. Direkte Wasserbestimmungen sind nicht gemacht. Es ist daher wohl anzunehmen, dass FELSKO's Salze nur unreine Tartronate sind.

Salze: FELSKO. — $(NH_4)_3.C_3H_5O_6{}^1/_2 + 2H_2O$. Beim Neutralisiren der Säure mit Ammoniak erhalten; — $(NH_4)_2.C_3H_6O_6{}^1/_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Li_2.C_3H_6O_5 + 2^1/_2H_2O$. — $Na_3.C_3H_5O_6{}^1/_2 + H_2O$. Durch Neutralisiren der Säure mit Soda bereitet; — $Na_2.C_3H_6O_6{}^1/_2$. — $K_3.C_3H_5O_6{}^1/_2 + 1^1/_2H_2O$; — $K_2.C_3H_6O_5 + 2^1/_2H_2O$; — $K.Na.C_3H_6O_6{}^1/_2$. — $Ca_3(C_3H_5O_5)_2$. Fällt beim Versetzen des neutralen Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ nieder. Löslich in Essigsäure. — $Ca.C_3H_5O_6{}^1/_2 + H_2O$ (REICHARDT). — $Sr.C_3H_6O_6{}^1/_2 + {}^1/_2H_2O$. — $Ba_3(C_3H_5O_5)_2 + 6H_2O$; — $Ba.C_3H_6O_6{}^1/_2$ (REICHARDT). — $Zn_3(C_3H_5O_5)_2$. — $Cd_3(C_3H_5O_5)_2 + 2H_2O$. — $Hg.C_3H_6O_6{}^1/_2 + 3H_2O$. — $Sn_3(C_3H_5O_5)_2$. — $Pb_3(C_3H_5O_5)_2 + 5H_2O$. — $Ur.C_3H_5O_6{}^1/_2 + 3H_2O$. — $Ni.C_3H_6O_6{}^1/_2 + H_2O$. — $Co_3(C_3H_5O_5)_2 + 2H_2O$. — $Cu_3(C_3H_5O_5)_2 + 5H_2O$. Flockiger, grüner Niederschlag. — $Ag_3.C_3H_5O_5 + 2^1/_2H_2O$; — $Ag_2.C_3H_6O_5 + 2H_2O$.

2. Säuren $C_4H_6O_5$.

1. **Aepfelsäure** $\begin{matrix}CH(OH).CO_2H\\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, theils frei, theils an Basen gebunden, so namentlich im Safte der nicht ganz reifen Vogelbeeren (neben etwas Citronen- und Weinsäure LIEBIG), in den Aepfeln, Kirschen, Berberizen, in den Stengeln von Rheumarten; an Kalk gebunden: in den Beeren von Rhus coriaria (vgl. REINSCH, *Z.* 1866, 221), im Hauslauch (Sempervivum tectorum), in den Tabaksblättern.

Bildung. Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure (PIRIA, *A.* 68, 348). Aus Weinsäure und HJ (DESSAIGNES, *A.* 117, 134). — *Darstellung.* Aus Vogelbeeren. Der ausgepresste, aufgekochte und filtrirte S[illegible] reifer Vogelbeeren (reife Vogelbeeren enthalten gar keine Aepfelsäure), wird ei[illegible] mit einer zur Neutralisation nicht ganz hinreichenden Menge Kalkmilch ge[illegible] abgeschöpft und dann in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäu[illegible]

eingetragen. Beim Erkalten krystallisirt Calcium-Monotartrat, das man aus Wasser umkrystallisirt. Man fällt es hierauf mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff (LIEBIG, *A.* 38, 259). — Sehr geeignet zur Darstellung von Aepfelsäure sind die Beeren des Sauerdorns (Berberis vulgaris). Sie sind frei von Wein- und Citronensäure und halten 1,5% Aepfelsäure (LENSSEN, *B.* 3, 966); GRAEGER, (*J.* 1872, 796) fand sogar 5,92% Aepfelsäure. — ... empfiehlt, die Fruchtzapfen des Gerbersumachs (Rhus coriaria) mit Wasser auszuziehen und direkt mit Bleizucker zu fällen (*Z.* 1866, 221).

Krystallisirt schwer in büschelförmig vereinigten Nadeln. Spec. Gew. = 1,5... 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, in verdünnten Lösungen nach links. Die Salze drehen nach rechts und links. Für freie Aepfelsäure ist $[\alpha]_D = 5,891 - 0,...$ und für das Natriumsalz $Na_2C_4H_4O_5 [\alpha]_D = 15,202 - 0,3322.q + 0,000\,8184.q^2$, wo q = in 100 Thln. wässriger Lösung enthaltene Menge Substanz bedeutet (G. SCHNEIDER, *B.* 13, 620). Danach würde die wasserfreie Aepfelsäure rechts drehend sein. [BREMER (*Bl.* 25, 6) beobachtete $[\alpha]_D = -3,3°$ für die Säure aus Vogelbeersaft und $= +3,...$ für Aepfelsäure aus (gewöhnlicher) Rechtsweinsäure]. — Aepfelsäure schmilzt bei 10..., verliert bei 140° bereits Wasser. Längere Zeit auf 120—130° gehalten, geht sie in Fumarsäure über (LIEBIG). Bei 175—180° destillirt Maleïnsäure über, während etwas Fumarsäure im Rückstande bleibt. Bei raschem Erhitzen auf 200° destillirt wesentlich Maleïnsäureanhydrid über (PELOUZE). Beim Kochen von Aepfelsäure mit wässriger Schwefelsäure bei 135° tritt Zersetzung in Aldehyd, CO und CO_2 ein (WEITH, *B.* 10, 1744). $C_4H_6O_5 = C_2H_4O + CO + CO_2 + H_2O$. Dasselbe erfolgt bei der Elektrolyse von Aepfelsäure und äpfelsauren Alkalien (BOURGOIN, *Bl.* 9, 427). — Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen von Schwefelsäure auf 160° bildet sich Fumarsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 1...; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 auf 3 Thle. H_2O) bildet sich Fumarsäure, Ameisensäure, Aldehyd und CO_2 (ERLENMEYER). Wird von Kaliumdichromat zu Malonsäure oxydirt (DESSAIGNES, *A.* 107, 251). Beim Kochen mit Braunstein und Wasser entweicht Aldehyd (LIEBIG, *A.* 113, 14). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. — Jodwasserstoff reducirt zu Bernsteinsäure (SCHMITT, *A.* 114, 106). Dieselbe Reduktion erfolgt bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk mit faulem Käse (DESSAIGNES, *A.* 70, 102; *J.* 1850, 37...) mit Bierhefe (LIEBIG, *A.* 70, 104). — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des äpfelsauren Kalkes werden (auf 2 Mol.) Bernsteinsäure, (1 Mol.) Essigsäure und CO_2 erhalten, oder 1 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Propionsäure und 4 Mol. CO_2 oder Buttersäure, CO_2 und Wasserstoff (FITZ, *B.* 11, 1896; 12, 481). — Bei langem Kochen mit ... Salzsäure geht Aepfelsäure in Fumarsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463). Mit ... verbindet sich Aepfelsäure zu Brombernsteinsäure (KEKULÉ, *A.* 130, 21). — PCl_5 erzeugt Fumarsäurechlorid (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 24). — Natrium in eine alkoholische Lösung von Aepfelsäure eingetragen erzeugt Hydroäpfelsäure $C_4H_8O_5$ (?) (KÄMMERER, *Z.* 18...).

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 20° (gegen Wasser von 4°) von

Aepfelsäure		Aepfelsaurem Natrium	
Thle. Aepfelsäure in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.	Thle. $Na_2C_4H_4O_5$ in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.
70,125	1,3448	65,526	1,5367
59,987	1,2854	55,262	1,4209
46,467	1,2239	46,840	1,3473
36,660	1,1705	33,913	1,2449
29,062	1,1269	25,269	1,1775
16,649	1,0676	16,885	1,1143
8,402	1,0344	5,267	1,0334

(G. SCHNEIDER, *B.* 13. 620).

Reaktionen der Aepfelsäure. Freie Aepfelsäure giebt mit Bleizucker einen voluminösen Niederschlag, der in kochendem Wasser harzartig zusammenschmilzt und sich dabei etwas löst. — Eine concentrirte Lösung von äpfelsaurem Alkali giebt beim Kochen mit Chlorcalcium einen Niederschlag von Calciummalat. Bei Gegenwart von Salmiak entsteht der Niederschlag nicht, wohl aber auf Zusatz von 1—2 Mol. Alkohol.

Aepfelsäure verhindert die Fällung der schweren Metalloxyde durch Alkalien. Es entstehen nämlich lösliche Doppelsalze, in welchen das Alkali in's Carboxyl, das schwere Metall aber in das Hydroxyl eintritt (CORAY, WISLICENUS, *B.* 9, 342). 1 Mol. Aepfelsäure vermag ½ Atom Kupfer in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* 189, 27). JUETTE, (*Fr.* 7, ...) hat hierauf eine volumetrische Bestimmung der Aepfelsäure (und Weinsäure) mit Eisenoxydlösung und Ammoniak gegründet.

Zur Trennung der Aepfelsäure von Oxal-, Wein- und Citronensäure soll man nach HARTSEN, (*Fr.* 14, 373) das Gemenge der Bleisalze mit verdünnter Essigsäure bei 50—70° behandeln, wobei nur Bleimalat in Lösung geht. — BARFOED, (*Fr.* 7, 403) räth, die concentrirte Lösung der neutralen Ammoniaksalze mit 7—8 Vol. Alkohol (97 %) zu vermischen, wodurch blos äpfelsaures Ammoniak gelöst bleibt.

Aepfelsaure Salze: LIEBIG, *A.* 5, 141; 26, 135; HAGEN, *A.* 38, 257. — Die Salze gehen bei 250—300° in fumarsaure Salze über. Die sauren Salze krystallisiren leichter und sind meist weniger löslich.

$NH_4.C_4H_5O_5$. Rhombische Säulen. (Krystallisation des Salzes: PASTEUR, *J.* 1853, 411; 1856, 16). 100 Thle. Wasser von 15,7° lösen 32,15 Thle. Salz (PASTEUR, *A.* 82, 331). Unlöslich in Alkohol. — Verhalten in der Hitze s. S. 509. Das Salz der Rechtsäpfelsäure dreht + 7,91°; jenes der Linksäpfelsäure = — 6,2°. (s. S. 614.) Sättigt man (natürliches) Calciumdimalat mit Ammoniak und fällt den Kalk genau mit Oxalsäure aus, so erhält man ein Ammoniumdimalat vom gleichen Drehungsvermögen = — 6,2° (BREMER, *B.* 13, 352; vergl. *Bl.* 25,6). Ammoniumdimalat verbindet sich mit Ammoniumbitartrat (PASTEUR). — $Mg.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. Verliert bei 100° $4H_2O$ (LIEBIG, *A.* 5, 148). Wird aus der concentrirten Lösung durch absoluten Alkohol wasserfrei niedergeschlagen (H.). — $Ca.C_4H_4O_5$. Fällt beim Kochen einer mit Kalk neutralisirten Aepfelsäurelösung als ein körniges Pulver nieder. Fast unlöslich in kaltem und heißem Wasser. Aus der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des neutralen Ammoniaksalzes krystallisirt $Ca.C_4H_4O_5 + 2^1/_2H_2O$. — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$. Rhombische Oktaëder. Wird durch Lösen des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure erhalten (H.). — $Sr.C_4H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Warzen (H.). — $Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Schuppen. Fällt beim Kochen der (Lösung wasserfrei nieder. — $Zn.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HANDL, *J.* 1859, 289; — $Zn(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Krystalle, löslich in 23 Thln. kalten Wassers (BRACONNOT); — $Zn_3(C_4H_3O_5)_2 + 5H_2O$ (bei 100°). Entsteht bei anhaltendem Kochen von Aepfelsäure mit überschüssigem Zinkcarbonat. Gallerte, wird bei langem Kochen pulvrig (H.). — Aepfelsaures Thallium ist zerfließlich (KUHLMANN, *A.* 126, 77). — $Pb.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in kochendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von Aepfelsäure fällt Bleizucker ein Salz $Pb_2.C_4H_4O_6$ (PASTEUR), das in kochendem Wasser nicht schmilzt. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem Salz $Pb_3(C_4H_3O_5)_2 + PbO + 2H_2O$, das beim Kochen von Bleiessig mit äpfelsaurem Ammoniak als ein amorpher Niederschlag ausfällt (OTTO, *A.* 127, 177). Ist bei 150° wasserfrei. — Aepfelsaures Mangan bildet quadratische Pyramiden (HANDL). — $Cu.C_4H_4O_5 + H_2O$. Amorph, dunkelgrün, in Wasser leicht löslich (BRACONNOT); — $Cu(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle (H.); — $Cu_3(C_4H_3O_5)_2 + 7H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Kupfercarbonat mit überschüssiger Aepfelsäure fällt ein Salz mit $5H_2O$ als grünes Pulver nieder. Wird aber die Lösung bei höchstens 40° verdunstet, so krystallisirt das Salz mit $7H_2O$ (LIEBIG). — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Körniges Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser unter Schwärzung (L.).

Methylester $(CH_3)_2.C_4H_4O_5$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Methyläpfelsäure $CH_3.H.C_4H_4O_5$, beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Aepfelsäure in Holzgeist (DEMONDESIR, *A.* 80, 302). Man sättigt mit Potasche und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig, nicht flüchtig. — Methyläpfelsaures Calcium ist in Weingeist löslich.

Aepfelsaures Aethyl und **Aethyläpfelsäure**. Bildung und Verhalten wie bei der entsprechenden Methylverbindungen (DEMONDESIR). — Der Diäthylester $(C_2H_5)_2$.[illegible] siedet bei 128—131° (bei 15 mm), — der Triäthylester $(C_2H_5)_3.C_4H_3O_5$ bei [illegible] (bei 15 mm) (ANDREONI, *B.* 13, 1394).

Isoamyläpfelsäure $C_5H_{11}.H.C_4H_4O_5$. *Bildung.* Gleiche Moleküle [illegible] Isoamylalkohol werden längere Zeit auf 120° erhitzt (BREUNLIN, *A.* 91, [illegible]). — [illegible] schmierig, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

$NH_4.(C_5H_{11}).C_4H_4O_5$. Nadeln. — $Ca(C_9H_{15}O_5)_2 + H_2O$. Blättrige [illegible] 100° zum Syrup. — $Ba(C_9H_{15}O_5)_2$ (?). — Das Bleisalz ist unlöslich und [illegible] Wasser.

Salpetersaurer Aepfelsäureester $(C_2H_5)_2.C_4H_3(NO_3)O_4$. *Bild*[illegible] wird in einem Gemische von rauchender Salpetersäure und [illegible] und die Lösung mit Wasser gefällt (HENRY, *B.* 3, 532). — [illegible] 1,2024 bei 16°.

Essigsaurer Aepfelsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_6$ = [illegible] *dung.* Aus Aepfelsäureester und Chloracetyl [illegible] Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep. [illegible] beim Kochen mit Kali in Essigsäure, Aepfelsäure und [illegible]

Aepfelsäurechloralid $C_6H_5Cl_3O_5 = (CO_2H).CH_2.CH.O\!\!>\!\!CH.CCl_3$ ($CH.O$ und $CO.O$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloral mit Aepfelsäure auf 120—130° (WALLACH, *A.* **193**, 42). — Grofse Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von heifsem Wasser in seine Componenten zerlegt. Ebenso — und schon in der Kälte — durch $CaCO_3$, $BaCO_3$.

Chlorid des Aepfelsäurechloralids $C_6H_4Cl_3O_4.Cl$. *Bildung.* Aus Aepfelsäurechloralid und PCl_5. — Oel, siedet über 200° unter theilweiser Zersetzung. Regenerirt mit Wasser heftig Aepfelsäurechloralid. Mit Alkoholen entstehen Ester des Chloralids.

Methylester d. Aepfelsäurechloralids $C_7H_7Cl_3O_5 = (CH_3.CO_2).CH_2.CH.O\!\!>\!\!CH.CCl_3$ ($CH.O$ und CO_2). *Bildung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist. — Nadeln. Schmelzp.: 85°.

Aethylester $C_8H_9Cl_3O_5$. Schuppen. Schmelzp.: 45—46°.

Aepfelsäureamid $C_4H_4O_3(NH_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von Aepfelsäureester mit trocknem Ammoniakgas entsteht nach 24 Stunden Malaminsäureester $C_4H_4O_3(NH_2)OC_2H_5$ als eine strahlich krystallinische Masse. Löst man denselben in Alkohol und leitet NH_3 ein, so entsteht Malamid. Leichter erhält man Letzteres durch Einleiten von NH_3 in ein Gemenge von Aepfelsäureester und absolutem Alkohol und Stehenlassen in der Kälte. Malamid krystallisirt aus Wasser in rektangulären Prismen (PASTEUR, *J.* 1853, 411).

Inaktive Aepfelsäure. *Vorkommen.* An Kalk gebunden (GAROT, *A. J.* 1853, 414) in den Blättern der gemeinen Esche (Fraxinus excelsior) (GINTL, *J.* 1868, 800). — *Bildung.* 1. Aus inaktiver Asparaginsäure (S. 491) und salpetriger Säure (PASTEUR); aus Brombernsteinsäure und Silberoxyd (KEKULÉ, *A.* 117, 126; 130, 24); beim Behandeln von β-Dichlorpropionsäureester mit (2 Mol.) Cyankalium und Kochen des Produktes mit Kali (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 368); — beim Kochen von β-dibrompropionsaurem Kalium mit 2 Mol. KCN (dabei entsteht zugleich Maleïnsäure) (TANATAR, *B.* 13, 160). — Die inaktive Aepfelsäure krystallisirt leichter als die aktive, ist nicht zerfliefslich und in Wasser weniger löslich. Schmelzp: 112—115° (KEKULÉ), 133° (PASTEUR). — Die Salze haben die gleiche Zusammensetzung und verhalten sich übereinstimmend; das Bleisalz schmilzt ebenfalls unter Wasser. Verschiedenheiten zeigen sich nur in der Krystallform (PASTEUR, *A.* 82, 330 und *J.* 1853, 410).

$NH_4.C_4H_5O_5$. Krystallisirt, wasserfrei, in denselben Formen wie das Salz der aktiven Säure, zeigt aber keine hemiëdrischen Flächen wie Letzteres. Aufserdem krystallisirt es mit $1H_2O$ in monoklinen Krystallen. — Das saure Calciumsalz krystallisirt in derselben Form wie jenes der aktiven Säure, aber ohne hemiëdrische Flächen.

Die Aepfelsäure aus β-Dibrompropionsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 100° und entwickelt bei 160° Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Calcium- und Baryumsalz sind krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz schmilzt nicht unter Wasser und löst sich nicht in überschüssigem Bleizucker (TANATAR).

2. Aus Fumarsäure. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Fumarsäure mit 4 Thln. Aetznatron und 40 Thln. Wasser 100 Stunden lang auf 100° (LOYDL, *A.* **192**, 80). Fumarsäure wird mit viel Wasser auf 150° erhitzt (JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 147). — Harte Krystallkrusten. Optisch-inaktiv. Weniger zerfliefslich als die natürliche Säure. Schmelzp.: 132—136°. Zerfällt bei 200° in Wasser und Fumarsäure, ohne Maleïnsäure zu bilden.

$Ca.C_4H_4O_5$. Wird zuweilen mit $1H_2O$ krystallisirt erhalten. Merklich löslich in kaltem und heifsem Wasser. — Die Lösung des Calciumsalzes in verd. Salpetersäure giebt nur einen Syrup. Nur durch Zusatz freier Aepfelsäure zum neutralen Calciumsalz lässt sich ein saures Calciumsalz $Ca.C_4H_4O_5 + C_4H_6O_5 + H_2O$ gewinnen. — $Pb.C_4H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulvriger, amorpher Niederschlag, kaum löslich in Wasser; backt beim Kochen zusammen. — $Ag_2.C_4H_4O_5 + \frac{2}{3}H_2O$. Amorpher Niederschlag. In heifsem Wasser kaum löslich.

Wahrscheinlich entsteht dieselbe inaktive Aepfelsäure beim Zerlegen von Chloräthenyltricarbonsäureäthylester mit Kalilauge (BISCHOFF, *B.* 13, 2163). $CH_2(CO_2.C_2H_5).CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 5KHO = K_2.C_4H_4O_5 + KCl + 3C_2H_5.OH + K_2CO_3$.

3. Aus Traubensäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von Traubensäure mit HJ wird inaktive Aepfelsäure erhalten (BREMER, *Bl.* 25, 6). Duch Krystallisation ihres Cinchoninsalzes gelingt es die inaktive Aepfelsäure in Rechts- und Linksäpfelsäure zu spalten (BREMER, *B.* 13, 352).

Monobromäpfelsäure $C_4H_5BrO_5$. *Bildung.* Beim Kochen von dibrombernsteinsaurem Natrium entsteht saures bromäpfelsaures Natrium (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 369).

$Na_2.C_4H_2Br_2O_4 + H_2O = Na.C_4H_4BrO_5 + NaBr$. Dieses Salz krystallisirt in Warzen oder Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Kalkwasser liefert es traubensaures Calcium. $Na.C_4H_4BrO_5 + CaO = Ca.C_4H_4O_6 + NaBr$. Natriumamalgam führt das Salz in Bernsteinsäure über, indem vielleicht zunächst Brommaleïnsäure entsteht. $Na.C_4H_4BrO_5 + NaOH = Na_2.C_4HBrO_4 + 2H_2O$.

$Pb.C_4H_3BrO_5$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des sauren Natriumsalzes mit Bleizucker. Kann aus heifser Bleizckerlösung umkrystallisirt werden.

Thioäpfelsäure $C_4H_6SO_4$. *Bildung.* Aus Brombernsteinsäure und (2. Mol.) KHS, in ziemlich concentrirter Lösung, bei 110° (CARIUS, *A.* 129, 6). — Undeutlich-krystallinische Masse. Zerfliefslich. Bräunt sich bei 100°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Sulfobernsteinsäure oxydirt.

$Ba.C_4H_4SO_4$ (bei 80°). Flockiger Niederschlag. — Das **Bleisalz** wird aus neutralen Lösungen gefällt. Es löst sich in Essigsäure. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Voluminöser Niederschlag. Schwärzt sich leicht.

2. **Isoäpfelsäure** $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bromisobernsteinsäure wird mit Silberoxyd gelinde erwärmt (SCHMÖGER, *J. pr.* [2] 14, 81; 19, 168). (FITTIG, Org. Chem. 10. Aufl. S. 233). — Monokline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt bei ungefähr 100° unter Zersetzung und zerfällt bei 160° in CO_2 und gewöhnliche Milchsäure.

$Pb.C_4H_4O_5$. Amorph, schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln.

Methyltartronsäure $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen der entsprechenden Aminsäure $CH_3.C(OH)(CO.NH_2)(CO_2H)$ mit Barythydrat (BÖTTINGER, *B.* 14, 148). Müsste mit Isoäpfelsäure identisch sein.

Rhomboëdrische Krystalle. Schmilzt unter starker Entwickelung von CO_2 bei 178°. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in CO_2 und Gährungsmilchsäure. Die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich in Wasser.

$Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$ (bei 130°). Schweres Krystallpulver. Fällt erst beim Kochen des Ammoniaksalzes mit Baryumacetat aus. — $Zn\bar{A} + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Krystallpulver.

Aminsäure (Oxyäthylsuccinaminsäure) $C_4H_7NO_4 = CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von kaltgehaltenem Cyankalium mit Brenztraubensäure und Zerlegen des gebildeten Produktes mit conc. Salzsäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 88). $CH_3.CO.CO_2H + CNH = CH_3.C(OH)CN(CO_2H)$ und $CH_3.C(OH)(CN)(CO_2H) + H_2O = C_4H_7NO_4$. — Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen.

Syrup. — $Zn(C_4H_6NO_4)_2 + xH_2O$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. **Diglykolsäure** $O\langle^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$. Zweibasisch-zweiatomige Säure — s. S. 419.

4. **Isomalsäure.** *Bildung.* Das Silbersalz hatte sich aus dem Silberbade, bei einem Photographen, niedergeschlagen. Diesem Silberbade waren Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Milchzucker zugesetzt worden. Konnte nicht künstlich dargestellt werden und war daher wahrscheinlich schon in der käuflichen Citronensäure enthalten (KÄMMERER, *A.* 139, 257). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149°. Zerfällt bei 160° in Wasser und Pyroisomalsäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nicht zerfliefslich. Inaktiv. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) ist bei 150° ohne Wirkung. PCl_5 erzeugt das Chlorid der Isofumarsäure.

$NH_4.C_4H_5O_5 + 2H_2O$. Strahlige Krystallmasse. Schmilzt bei 100°. — $K_2.C_4H_4O_5 + H_2O$. — $Ca.C_4H_4O_5 + H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit Kalk als amorpher, bei längerem Erhitzen mit Wasser in Täfelchen krystallisirender, Niederschlag erhalten. Unlöslich in kaltem und siedendem Wasser. — $Pb.C_4H_4O_5$. Durchaus amorpher Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Warzenförmige Krusten.

Der **Aethylester** $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_5$ (?) wird aus dem Silbersalz und Jodäthyl als ein schweres, nicht destillirbares Oel erhalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° geht er in Aethylisomalsäure über, eine sehr zähe Masse.

Isofumarsäure $C_4H_4O_4$. *Bildung.* Aus Isomalsäure und PCl_5 entsteht das Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$, das man mit Wasser zerlegt. — Warzenförmige Krystallbündel. Die neutrale Lösung der Säure giebt mit Baryt- und Bleisalzen amorphe Niederschläge. Silbernitrat wird davon nicht gefällt, aber sehr leicht reducirt. — $Pb.C_4H_2O_4$. —

Pyroisomalsäure $C_6H_8O_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Isomalsäure geht Pyroisomalsäureanhydrid über. $2C_4H_6O_5 = C_6H_8O_5 + CO_2 + CO + 2H_2O$. — Die freie Säure

verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Sie giebt beim Neutralisiren mit Kalk ein fast unlösliches, krystallinisches Kalksalz. Das Baryumsalz ist amorph und sehr schwer löslich. Das Silbersalz fällt kleisterähnlich aus und zersetzt sich beim Kochen, unter Reduktion. — $Pb.C_6H_6O_5$. Voluminöser Niederschlag, der bei längerem Erwärmen körnig-krystallinisch wird.

5. **Acetoxylglykolsäure** $CH_2(OH).CO.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Triäthylester $(C_2H_5)_3.C_4H_3O_5$ entsteht beim Behandeln einer Lösung von Aethylglykolsäureester in Benzol mit Natrium (CONRAD, *B.* 11, 58, vrgl. GEUTHER, WACKENRODER, *J.* 1867, 454). $2CH_2(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5 = CH_2(OC_2H_5).CO.CH.(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_6OH$. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine Natriumverbindung, welche man mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge (50 procentiger) Essigsäure zerlegt.

Der **Triäthylester** $(C_2H_5)_3.C_4H_3O_5$ ist flüssig. Siedep.: 245°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Löst Natrium, giebt ein in Wasser unlösliches Baryumsalz und zersetzt sich beim Kochen mit Säuren unter Entwickelung von Kohlensäure. Alkalien spalten in Alkohol und (2 Mol.) äthylglykolsaures Salz.

3. Säuren $C_5H_8O_5$.

1. **Itamalsäure** $CH_2(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Itachlorbrenzweinsäure mit Wasser oder Alkalien (SWARTS, *Z.* 1867, 648); ebenso aus Itabrombrenzweinsäure (FITTIG, *A.* 188, 76). — *Darstellung.* Man kocht Itachlor- (oder -brom-) brenzweinsäure mit überschüssigem Calciumcarbonat, neutralisirt mit Kalkmilch, kocht auf, filtrirt, verdampft und fällt mit Alkohol itamalsaures Calcium (S.). Kocht man Itabrombrenzweinsäure mit Kalk, so krystallisirt beim Verdunsten zunächst itakonsaures Calcium. Das Filtrat davon giebt mit Alkohol einen Niederschlag von itamalsaurem Calcium (F.).

Zerfliefsliche, lange Nadeln. Schmelzp.: 64° (F.) Löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Wasser und Itakonsäure, resp. Citrakonsäureanhydrid. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure wird Itabrombrenzweinsäure gebildet. Die Salze bleiben, beim Verdunsten in gelinder Wärme, syrupförmig zurück. Durch Kochen mit Wasser gehen sie in krystallinische Pulver über. — $NH_4.C_5H_7O_5 + C_5H_8O_5$. Hexagonale Tafeln. — $Na_2.C_5H_6O_5$. — $Ca.C_5H_6O_5 + H_2O$ und $+ 3H_2O$. — $Pb.C_5H_6O_5$. Käsiger, wasserhaltiger Niederschlag. Aus kochenden Lösungen fällt das Salz wasserfrei aus. — $Cu.C_5H_6O_5$. — $2Cu.C_5H_6O_5 + CuO$. — $Ag_2.C_5H_6O_5 + H_2O$. Ist kalt gefällt gallertartig. Aus kochenden Flüssigkeiten fällt das Salz wasserfrei und krystallinisch aus.

Aethylester. Flüssig, nicht unzersetzt flüchtig.

Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit Soda übersättigte Lösung von Itakonsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 7, 158; vrgl. WILM, *A.* 141, 28); beim Verdunsten über Schwefelsäure einer mit Chlor gesättigten, wässrigen Lösung von Itakonsäure (SWARTS, *J.* 1873, 583). Die nach MORAWSKI dargestellte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Kleine Krystalle. Schmelzp.: 150° (S.) Sehr leicht löslich in Wasser. Die conc. Lösung giebt mit Baryumacetat keinen Niederschlag (Unterschied von Chlorcitramalsäure). Die Salze sind äufserst unbeständig und zersetzen sich schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur. — Das Calciumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chlorcalcium und parakonsaures Calcium $Ca(C_5H_5O_4)_2$, welches beim Kochen mit Aetzkalk in itaweinsaures Calcium $Ca.C_5H_6O_6$ übergeht. Wird Chloritamalsäure mit überschüssigem Baryt gekocht, so entsteht Oxyitakonsäure $C_5H_6O_5$ (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450).

2. **Citramalsäure** $CH_3.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen, 10procentigen Lösung von Chlorcitramalsäure mit Zink, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. Man neutralisirt mit Ammoniak, verdünnt stark und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag von citramalsaurem Blei wird mit H_2S zerlegt (CARIUS, *A.* 129, 160; MORAWSKI, *J.* 1878, 721). — Grofse Krystalle; Schmelzp.: 119° (M). Zerfällt bei 130° in Wasser und Citrakonsäure. — Die neutralen Salze krystallisiren leicht, die sauren Salze sind meist amorph. — $K_2.C_5H_6O_5$ (bei 100°). Rhombische Tafeln. Enthält Krystallwasser (C.). — $Mg.C_5H_6O_5$ (M.). — $Ca.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und $CaCl_2$ als flockiger Niederschlag aus. Beim Erhitzen verdünnter Lösungen beider Körper scheiden sich schwerlösliche Schuppen $Ca.C_5H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ab; — $Ca(C_5H_7O_5)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (M.). — $Ba.C_5H_6O_5$. Sprödes Gummi; wird erst bei 200° wasserfrei; — $Ba.(C_5H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche Krusten (M). — $Zn.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Verliert alles Wasser erst bei 200° (M.). — $Pb.C_5H_6O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krusten; — $Pb.C_5H_6O_5.PbO + 3H_2O$. Wird aus citramalsaurem Ammoniak durch Bleiessig als flockiger,

bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Sehr beständige, mikroskopische Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (M.).

Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf citrakonsaure Salze (CARIUS, *A.* 126, 204). Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$ (GOTTLIEB, *A.* 160, 101; vrgl. SWARTS, *J.* 1873, 582) oder von Mesadichlorbrenzweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 466). — *Darstellung.* Man leitet Chlor in eine mäfsig verdünnte Lösung von citrakonsaurem Natrium, bis eine Trübung eintritt. Man fällt mit Baryumacetat, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, übergiefst ihn mit conc. Salzsäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit Aether extrahirt. Oder: Man trocknet und pulvert das Baryumsalz, übergiefst es mit 90 procentigem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein. Das $BaCl_2$ wird abfiltrirt und das Filtrat in mäfsiger Wärme eingedampft (GOTTLIEB).

Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 100°, erstarrt glasig. — Geht beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 110—120° in Citraweinsäure $C_5H_8O_6$ über. Daneben tritt Spaltung in CO_2 und Aceton ein. $C_5H_7ClO_5 = 2CO_2 + C_3H_6O + HCl$. Chlorcitramalsaures Baryum giebt beim Kochen mit Wasser citraweinsaures Baryum und $BaCl_2$, neben CO_2 und Aceton. Kocht man Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, so entsteht citraweinsaures und oxycitrakonsaures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68).

Salze: GOTTLIEB. — $Ba.C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, aber nicht ohne Zersetzung. Verliert über Schwefelsäure oder bei 30—40° $2H_2O$. — $Pb.C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$. Scheidet sich aus verdünnten Lösungen (der Säure oder des Kaliumsalzes und Bleizucker) in nadelförmigen oder schuppigen Krystallen aus. Verliert leicht $2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_5ClO_5$. Kleine Krystalle; scheidet schon bei mäfsiger Wärme Chlorsilber ab.

Hydrochloroxycitrakonsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Oxycitrakonsäure verbindet sich leicht mit rauchender Salzsäure bei 110—120° (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 443). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Krystallisirt besonders schön aus rauchender Salzsäure. In Wasser leicht löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—162°. Zerfällt in höherer Temperatur, zum gröfsten Theile, in HCl, CO, CO_2 und Propionsäure. $C_5H_7ClO_5 = HCl + CO + CO_2 + C_3H_6O_2$. — Wird durch Natriumamalgam in Citramalsäure umgewandelt. — Die Salze sind äufserst unbeständig, da die Säure durch Basen leicht in ihre Componenten — HCl und Oxycitrakonsäure — gespalten wird. Eine mit Baryt übersättigte Lösung von Hydrochloroxycitrakonsäure scheidet, schon beim Stehen in der Kälte, Krystalle von oxycitrakonsaurem Baryum aus. Rasch erfolgt dies beim Kochen. Kocht man jedoch eine neutrale Lösung des Baryumsalzes mit Wasser, so wird, neben $BaCl_2$ und oxycitrakonsaurem Salz, auch Baryumcarbonat gebildet.



$CH_2.CO_2H$

3. **Oxybrenzweinsäure,** α-Methyloxybernsteinsäure $CH_3.\dot{C}(OH).CO_2H$. *Bildung.* Acetylessigester wird 3 Tage lang mit dem halben Gewichte wasserfreier Blausäure auf 100° erhitzt und der Rückstand mit Salzsäure behandelt. Aether zieht dann Oxybrenzweinsäure aus. I. $CH_3.CO.CO_2.C_2H_5 + HCN = CH_3.C(OH)CN.CO_2.C_2H_5$; — II. $CH_3.C(OH)CN.CO_2.C_2H_5 + 3H_2O + HCl = C_5H_8O_5 + C_2H_5(OH) + NH_4Cl$ (DEMARÇAY, *Bl.* 27, 120; MORRIS, *Soc.* 37, 6).

Syrup; erstarrt, beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, zu feinen Nadeln. Schmelzp.: 108° (M.). Sehr zerfliefslich. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf 200° wesentlich in Wasser und Citrakonsäureanhydrid $C_5H_4O_3$; daneben werden Alkohole (Isopropylalkohol?) und Gase (CO, CO_2) gebildet. — Liefert beim Kochen mit Baryt CO_2 und Oxyisobuttersäure (? D.). Nach MORRIS zersetzt sich das neutrale Baryumsalz nicht beim Kochen mit Wasser.

Das Calciumsalz ist äufserst löslich in Wasser. — $Ba.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Glasige, zerfliefsliche Masse (M.). — Eine neutrale Lösung der Säure wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig, völlig ausgefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Voluminöser Niederschlag, löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Tafeln (M.).

4. α-**Oxyglutarsäure** $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Glutaminsäure (S. 496) und salpetriger Säure (RITTHAUSEN, *J. pr.* 103, 239). — *Darstellung.* Man versetzt eine verdünnte Lösung von salzsaurer Glutaminsäure mit Kaliumnitrit. Die ausgeschiedene Glutaminsäure bringt man durch Einleiten von salpetriger Säure in Lösung. Man verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit Aether aus (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 348). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 72—73°. Geht bei 190° in ein Anhydrid über. — Wird von HJ bei 120° zu Normalbrenzweinsäure reducirt (DITTMAR, *J. pr.* [2] 5, 338).

$Mg.C_5H_6O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $Ca.C_5H_6O_5 + {}^1/_2H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der

wässrigen Lösung mit Alkohol (R.). — $Zn.C_5H_6O_5 + 3H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen. Sehr schwer löslich in Wasser (R.). — $Ag_2.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Käsiger Niederschlag (R.).

5. **β-Oxyglutarsäure** $CH(OH)\langle{}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Es ist gegenwärtig nur das Methoxylderivat $CH(OCH_3)(CH_2.CO_2H)_2$ dieser Säure bekannt. Dasselbe entsteht bei der Oxydation von Diallylcarbinolmethyläther mit $KMnO_4.(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OCH_3 + 10O = (CO_2H.CH_2)_2.CH.OCH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$ (RIABININ, *J. pr.* [2] 23, 274; Ж. 11, 398).

Darstellung. Man lässt ein Gemenge von 16 g Diallylcarbinolmethyläther, 134 g $KMnO_4$ und 2680 ccm Wasser 24 Stunden kalt stehen, filtrirt dann, concentrirt das Filtrat und übersättigt es mit H_2SO_4. Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen und hierauf an Kalk gebunden, wobei etwas Calciumoxalat ungelöst zurückbleibt.

Die freie Säure bildet einen Syrup, der nur bei langem Stehen im Exsiccator theilweise erstarrt. — $Ca.C_5H_6O_5$ (bei 100°). — BaĀ. (bei 100°) Kugelförmige Krystallaggregate. — Ag_2Ā. Kurze, dünne Prismen.

6. **Oxypyroweinsäure** $CH_2(CO_2H).CH(OH).CH_2.(CO_2H)$. *Bildung.* Dichlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ wird mit Cyankalium und etwas Alkohol 24 Stunden lang auf 100° erhitzt und das Produkt mit Kali gekocht (SIMPSON, *A.* 133, 74). — Krystalle. Schmilzt bei ungefähr 135°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird nicht durch Kalkwasser gefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$, etwas löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°. —

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_6O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 295—300°.

Ist bei der Bildung von SIMPSON's Oxypyroweinsäure und der β-Oxyglutarsäure keine molekulare Umwandlung erfolgt, so müssten beide Säuren identisch sein.

7. **Aethyltartronsäure** $C_2H_5.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Verseifen von Chlorisobrenzweinsäure-Ester $C_5H_5ClO_4(C_2H_5)_2$ mit Barytwasser (CONRAD, *B.* 14, 618). — Krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 98°. Zerfällt bei 180° in CO_2 und α-Oxybuttersäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

8. **Säure** $C_5H_8O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Sulfobrenzweinsäure (S. 496) mit Kali (WIELAND, *A.* 157, 41). — Kleine harte Krystalle, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Das Baryumsalz ist leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_5H_6O_5 + H_2O$. Zersetzt sich bei 100°. — WIELAND hält die Säure für identisch mit SIMPSON's Oxypyroweinsäure. — Vielleicht ist sie Itamaläure.

9. **Säure** $C_5H_8O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromcyanbuttersäure $C_4H_6Br(CN)O_2$ (S. S. 284) mit Kali (PETRIEW, EGHIS, Ж. 7, 143). — Flüssig. Die Salze sind amorph.

Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz ist unlöslich. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Flockiger Niederschlag, in Wasser reichlich löslich.

4. Säuren $C_6H_{10}O_5$.

1. **Adipomalsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Bromadipinsäure mit Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *Bl.* 14, 8). — Zähe Masse, wird allmählich krystallinisch.

$Pb.C_6H_8O_5 + 5H_2O$. Niederschlag. Schmilzt unter kochendem Wasser. Krystallisirt aus heißer Bleizuckerlösung in Schuppen. Verliert in gelinder Wärme $2H_2O$.

2. **Paradipimalsäure.** *Bildung.* Hydrakrylsaures Natrium zerfällt bei 250° in Wasser, Natriumakrylat und paradipimalsaures Natrium. $3Na.C_3H_5O_3 = Na.C_3H_3O_2 + Na_2.C_6H_8O_5 + 2H_2O$. Auch beim Behandeln von β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd entsteht etwas Paradipimalsäure (WISLICENUS, *A.* 174, 285). — *Darstellung.* Das auf 250° erhitzte Natriumhydrakrylat wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Vol. absol. Alkohols gefällt. Hierdurch fällt paradipimalsaures Natrium als ein Syrup nieder, während Natriumakrylat in Lösung bleibt. — Syrup, wird im Vacuum steif und gummiartig. Zerfließt rasch an feuchter Luft. Wird von Jodwasserstoffsäure, im Rohr, zu Paradipinsäure $C_6H_{10}O_4$ reducirt. Paradipimalsaure Salze gehen beim Erhitzen auf 200—250° in Diakrylate $Me'_2.C_6H_6O_4$ über, welche an feuchter Luft begierig Wasser aufnehmen und wieder paradipimalsaure Salze erzeugen.

$Na_2.C_6H_8O_5 + H_2O$ (im Vacuum). Wird aus wässriger Lösung durch Alkohol syrupförmig gefällt. Wird mit absol. Alkohol in Berührung pulvrig. Zerfließt an feuchter Luft. Giebt mit $BaCl_2$, $MgSO_4$ und den Salzen schwerer Metalle Niederschläge. — $Ba.C_6H_8O_5$. Klebriger Niederschlag, der bald erhärtet. In Wasser völlig unlöslich. — $Pb.C_6H_8O_5$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Cu.C_6H_8O_5 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blaugrün.

3. **Oxyadipinsäure** $CH_3.C(OH)(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung*. Beim Kochen des Additionsproduktes von HCN an Methylacetessigester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Salzsäure (KÖNIG, *B.* 12, 769). — Die freie Säure geht schon beim Stehen über Schwefelsäure, zum Theil, in Anhydrid über. — $Na_2.\bar{A}$. — $Ag_2.\bar{A}$.

4. *β*-**Methyloxyglutarsäure** $CH_3.C(OH)(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung*. Bei der Oxydation von Methyldiallylcarbinol mit $KMnO_4$ (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 276; *Ж.* 11, 388). $C_8H_{14}O + O_{10} = C_6H_{10}O_5 + 2CO_2 + 2H_2O$. — *Darstellung*. Man gießt allmählich und unter Abkühlen 1 Thl. Methyldiallylcarbinol in eine (4procentige) Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bis zur Krystallisation und säuert mit H_2SO_4 an. Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand an Bleioxyd gebunden. Hierbei bleiben Oxalsäure und eine andere krystallisirte Säure (Bernsteinsäure?) ungelöst, während Methyloxyglutarsäure in Lösung geht. — Syrup. Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze sind meist amorph.

$Ca.C_6H_8O_5$ (bei 110°). Amorph, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}$. Verhält sich ganz wie das Calciumsalz. — $Cu\bar{A} + Cu(OH)_2 + H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in kleinen Blättchen ab. — $Ag_2\bar{A}$. Gelblicher Niederschlag, zersetzt sich grösstentheils beim Erwärmen mit Wasser, ein Theil des Salzes scheidet sich aber beim Erkalten krystallinisch aus.

5. Säuren $C_7H_{12}O_5$.

1. **Isobutyloxymalonsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung*. Beim Verseifen von Isobutylchlormalonsäureester durch Kalilauge. $C_4H_9.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_4H_9.C(OH)(CO_2H)_2 + 2C_2H_6O + HCl$ (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 600; CONRAD, *B.* 14, 617). — Zerfällt bei 180° in CO_2 und *α*-Isobutylglykolsäure $C_6H_{12}O_3$. — Das Calciumsalz ist schwer löslich.

2. **Diaterebinsäure** — s. S. 506.

6. Säuren $C_8H_{14}O_5$.

1. **Suberomalsäure.** *Bildung*. Aus Bromkorksäure und Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 252). — Amorph. Die Salze krystallisiren schlecht.

2. **Dibutyllaktinsäure** $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. *Bildung*. Entsteht, neben viel Oxyisobuttersäure, beim Behandeln von Chlorisobuttersäure mit Alkalien. $2C_4H_7ClO_2 + H_2O = C_8H_{14}O_5 + 2HCl$ (BALBIANO, *J.* 1878, 704). — Amorph, leimartig. In Wasser leicht löslich, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether.

$Na_2.C_8H_{12}O_5$. Glasig, zerfließlich. — $Pb.C_8H_{12}O_5$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag. — Das Silbersalz ist ein gelatinöser, weißer Niederschlag.

3. **Oxykorksäure.** *Bildung*. Durch Erhitzen von Brombuttersäureäthylester mit Silber erhielten HELL und MÜHLHÄUSER (*B.* 13, 477) die Ester zweier isomerer (*α* und *β*) Isokorksäuren. Als sie diese Ester durch Erhitzen mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure verseiften und dann das Produkt mit Alkalien behandelten, resultirte eine Oxykorksäure. Dieselbe bildete eine gelbe honigartige Masse und ging durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° in *β*-Isokorksäure über.

$Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.

4. **Diaterpenylsäure** — s. S. 506.

XLIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Säure $C_4H_4O_5$.

Oxymaleïnsäure. *Bildung*. Beim Schütteln von brommaleïnsaurem Kalium mit Silberoxyd in der Kälte. $2K_2.C_4HBrO_4 + Ag_2O + H_2O = 2AgBr + 2K_2.C_4H_2O_5$. Man fällt das Filtrat mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag mit H_2S, verdunstet im Wasserbade und zieht den Rückstand mit Aether aus (BOURGOIN, *Bl.* 19, 482). — Lange Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Das Bleisalz ist amorph und kaum löslich in siedendem Wasser.

$Ag_2.C_4H_2O_5$ Niederschlag, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

2. Säuren $C_5H_8O_5$.

1. **Oxyitakonsäure** $CH(OH):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Akonsäure $C_5H_4O_4$ mit überschüssigem Baryt, neben CO_2, Ameisensäure und Bernsteinsäure (MEILLY, *A.* 171, 166). Der beim Kochen gebildete unlösliche Niederschlag wird filtrirt, einige Male mit Wasser ausgekocht, dann mit verd. Schwefelsäure zerlegt, die Lösung genau mit Baryt neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt die Säure durch Lösen in viel Wasser und Fällen mit Barytwasser. — Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$ zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in $BaCl_2$ und oxyitakonsaures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450).

Oelig. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Baryt in Ameisensäure und Bernsteinsäure.

$Ba.C_5H_4O_5$ (bei 160°). Flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_5$. Flocken.

2. **Oxycitrakonsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, neben Citraweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68); beim Kochen von Citra- oder Mesadichlor- (oder Dibrom-)brenzweinsäure mit Baryt (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 430). — *Darstellung.* Man löst Chlorcitramalsäure in kochendem Wasser und kocht mit Baryt, so lange sich Kohlensäure bildet. Beim Erkalten krystallisirt oxycitrakonsaures Baryum; man zerlegt das Baryumsalz mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus.

Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird bei 120—130° weich, dabei in das Anhydrid der Citraweinsäure übergehend. Mit Wasser auf 110—120° erhitzt, entsteht Citraweinsäure. Wird von Brom oder Natriumamalgam nicht angegriffen. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure. Wird von Jodwasserstoff bei 100—110° zu Citramalsäure reducirt. Oxycitrakonsaures Baryum oder Blei gehen beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in citraweinsaure Salze über, unter gleichzeitiger Bildung von Carbonaten.

$(NH_4)_2.C_5H_4O_5$. Dickflüssig, erstarrt über Schwefelsäure zu Nadeln; — $NH_4.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $K.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $Sr.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem. — $Pb.C_5H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, in kochendem weniger als in kaltem. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, $PbCO_3$ und citraweinsaures Blei bildend. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. — Neutrale Lösungen von Chlorcitramalsäure geben mit Eisenchlorid einen röthlich-braunen Niederschlag, der sich beim Kochen zersetzt, unter Bildung von CO_2 und Eisenoxydulsalz.

3. **Oxyparakonsäure.** *Bildung.* Neutrales chloritamalsaures Calcium zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in $CaCl_2$, itaweinsaures und oxyparakonsaures Calcium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und entzieht demselben durch kochendes Wasser das oxyparakonsaure Salz. — Dickflüssig. Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Baryum-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen keine Niederschläge. Das Calciumsalz geht beim Kochen mit Aetzkalk in itaweinsaures Salz über. $Ca(C_5H_5O_5)_2 + Ca(OH)_2 = 2Ca.C_5H_6O_6$. — Einbasische Säure.

$Ca.(C_5H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4. **Acetylmalonsäure** $(C_2H_3O).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Acetylmalonsäure-Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_4O_5$ entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Natriumacetessigester (EHRLICH, *B.* 7, 892). — Der Aethylester ist flüssig. Siedep.: 238—240°. Spec. Gew. = 1,080 bei 23°.

3. Säuren $C_6H_8O_5$.

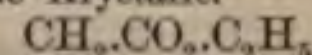
1. **Oxyhydromukonsäure** *Bildung.* Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ wird beim Behandeln mit Silberoxyd sofort in Oxyhydromukonsäure übergeführt (LIMPRICHT, *A.* 165, 205). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt noch nicht bei 220°. Eine neutrale Lösung der Säure giebt nur mit Blei- oder Silbersalzen eine Fällung.

$Ba.C_6H_6O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol pulvrig gefällt.

2. **Hydrokomensäure** (?). *Bildung.* Aus Komensäure $C_6H_4O_5$ oder Bromkomensäure und Natriumamalgam (KORFF, *A.* 138, 195). — Syrup, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in zerfließlichen Flocken gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

$Ag_2.C_6H_6O_5$. Amorpher Niederschlag, löslich in Wasser. Beim Erhitzen seiner ammoniakalischen Lösung bildet sich ein Silberspiegel.

3. **Terechrysinsäure,** *Bildung.* Bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (CAILLOT, *A.* 64, 376). — *Darstellung.* Man vermischt Terpentinöl mit einem grofsen Ueberschuss von Salpetersäure (gleiche Vol. concentrirte Säure und Wasser) und kocht, bis keine rothen Dämpfe entweichen. Die saure Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, eingedampft und mit Wasser versetzt, wodurch Harz, Terephtalsäure und Terebenzinsäure ausfallen. Die hiervon abgegossene Mutterlauge wird zum Syrup eingedampft, dann mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Hierdurch werden Terephtalsäure und Terebenzinsäure völlig abgeschieden. Die Barytlösung fällt man mit Bleizucker. Der Niederschlag ist terechrysinsaures Blei. — Die aus den Lösungen abgeschiedenen Harze geben an Alkohol Terebenzinsäure ab unter Hinterlassung von Terephtalsäure. — Orangeroth, unkrystallinisch. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol, Aether löslich. Nicht flüchtig. Die Salze sind gelb oder orangeroth, in Wasser gröſstentheils löslich. Der Aethylester ist eine tief orangerothe, klebrige Flüssigkeit. — $Pb.C_6H_6O_5$. Mikroskopische Krystalle.



4. **Acetylbernsteinsäure-Aethylester** $C_{10}H_{16}O_5 = \begin{array}{c} CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{array}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumacetessigester. $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 = NaCl + (C_2H_5)_2.C_6H_6O_5$ (CONRAD, *A.* 188, 218). — Flüssig. Siedep.: 254—256°. Spec. Gew. = 1,079 bei 21°, gegen Wasser von 17,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Zerfällt durch starke alkoholische Kalilösung in Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Alkohol, CO_2 und β-Acetopropionsäure ein, neben wenig Esssigsäure und Bernsteinsäure. $(C_2H_5)_2.C_6H_6O_5 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + C_2H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2$.

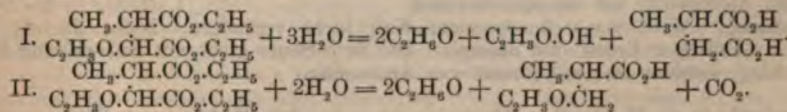
4. Säuren $C_7H_{10}O_5$.

1. **Hydrofuronsäure.** *Bildung.* Aus Furonsäure $C_7H_8O_5$ und Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 10, 697) oder beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° (*B.* 10, 1359). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. — $Ag_2.C_7H_8O_5$. In heiſsem Wasser nicht unbedeutend löslich.

2. **Acetylglutarsäure-Aethylester** $(C_2H_3O).CH\left\langle\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{array}\right.$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigester und β-Jodpropionsäureester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128). — Siedep.: 271—272°; spec. Gew. = 1,0505 bei 14,5° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt durch conc. alkoholisches Kali in Essigsäure und Glutarsäure $C_5H_8O_4$.

3. *α*-**Methylacetbernsteinsäureester** $\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_3O \end{array}\right\rangle C\left\langle\begin{array}{l} CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{array}\right.$. *Bildung.* Aus Acetbernsteinsäureester, Natrium und Jodmethyl (KRESSNER, *A.* 192, 135). — Siedep.: 263°; spec. Gew. = 1,067. Zerfällt mit conc. alkoholischem Kali in (Alkohol), Essigsäure und Brenzweinsäure und mit Barytwasser oder Salzsäure in CO_2 und β-Acetobuttersäure (BISCHOFF, *A.* 206, 331).

4. *β*-**Methylacetbernsteinsäureester** $(C_2H_5)_2.C_7H_8O_5 = \begin{array}{c} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{array}$. *Bildung.* Man löst Natrium in mit Benzol verdünntem Acetessigester und fügt eine äquivalente Menge α-Brompropionsäureester hinzu (CONRAD, *A.* 188, 226). — Flüssig. Siedep.: 257—259°. Spec. Gew. = 1,061 bei 27° (gegen Wasser von 17,5°) (HARDTMUTH, *A.* 192, 142). Wird von concentrirter Kalilauge in Alkohol, Brenzweinsäure, Essigsäure, CO_2 und β-Acetoisobuttersäure zerlegt.



$$\text{I. } \begin{array}{c} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{array} + 3H_2O = 2C_2H_6O + C_2H_3O.OH + \begin{array}{c} CH_3.CH.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{array}.$$

$$\text{II. } \begin{array}{c} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{array} + 2H_2O = 2C_2H_6O + \begin{array}{c} CH_3.CH.CO_2H \\ C_2H_3O.\dot{C}H_2 \end{array} + CO_2.$$

5. Säuren $C_8H_{12}O_5$.

1. *α*-**Aethylacetbernsteinsäureester** $(C_2H_5)_2.C_8H_{10}O_5 = \begin{array}{c} CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 \end{array}$. *Bildung.* Durch successives Behandeln von Acetbernsteinsäureester mit Natrium und mit Jodäthyl (HUGGENBERG, *A.* 192, 146).

Siedet unter geringer Zersetzung bei 263—265°. Wird von Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit conc. alkoholischem Kali in Aethylbernsteinsäure $C_6H_8O_4$, Essigsäure und Alkohol.

2. **β-Aethylacetbernsteinsäureester** $\frac{(C_2H_5)CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Natrium-acetessigester und α-Brombuttersäureester (CLOWES, *B.* 8, 1208). — Siedet fast unzersetzt bei 262°. Natrium wirkt stürmisch ein unter Bildung von $\frac{C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CNa.CO_2.C_2H_5}$.

3. **α-Methylacetglutarsäureester** $\frac{C_2H_3O}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5}{CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Natriummethylacetessigester und β-Jodpropionsäureester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 133). — Siedep.: 280—281°; spec. Gew. = 1,043 bei 20° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt mit conc. alkoholischem Aetzkali in Essigsäure und α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$.

4. **α-β-Dimethylacetbernsteinsäureester** $\frac{C_2H_3O}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{CO_2.C_2H_5}{CH(CH_3).CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus β-Methylacetbernsteinsäureester, Natrium und Jodmethyl (HARDTMUTH, *A.* 192, 14). Siedep.: 270—272°; spec. Gew. = 1,057 bei 27° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Kochen mit conc. alkoholischem Kali in (Alkohol) Essigsäure und symmetrische Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$.

5. **Brommalophtalsäure** $C_8H_{11}BrO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Eine wässrige Lösung von Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ wird mit überschüssigem Brom versetzt und im Vacuum verdunstet (BAEYER, *A.* 166, 353). $C_8H_{10}O_4 + 2Br + H_2O = C_8H_{11}BrO_5 + HBr$. — Kleine rhombische Prismen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird beim Eindampfen in der Wärme zersetzt. Für sich erhitzt zersetzt sich die Säure bei 150°. Geht beim Erwärmen mit Baryt in Tartrophtalsäure $C_8H_{12}O_6$ über.

6. Säuren $C_9H_{14}O_5$.

1. **Terebentinsäure.** *Bildung.* Beim Digeriren von Terpentinöl mit Bleiglätte (WEPPEN, *A.* 41, 294). $C_{10}H_{16} + O_7 = C_9H_{14}O_5 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Man gießt das Oel vom entstandenen gelben Niederschlag ab, kocht Letzteren mit absol. Alkohol aus und zerlegt das Ungelöste mit Schwefelwasserstoff. Die freie Säure wird durch Alkohol ausgezogen. — Schießt bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen an, bei raschem Verdampfen hinterbleibt eine braune, zähe Masse. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Giebt in alkoholischer Lösung mit den meisten Metallsalzen Fällungen.

2. **Hydrobutyfuronsäure** $CO_2H.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (TÖNNIES, *B.* 12, 1201). — Undeutlich krystallinisch. — $Ag_2.C_9H_{12}O_5$.

7. Oxycamphersäure $C_{10}H_{16}O_5$. (?). *Bildung.* Beim Schmelzen von Campher mit Kali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 145, 212). — *Darstellung.* Die durch Schmelzen von 1 Thl. Campher mit 3 Thln. Aetzkali erhaltene Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug destillirt man, nach dem Abtreiben des Aethers, mit Wasser. Im Rückstande bleiben dann Pimelinsäure und Oxycamphersäure. Man neutralisirt den Rückstand mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht. Dadurch wird Pimelinsäure gefällt. Aus dem Filtrate wird die Oxycamphersäure wieder durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff.

Zähflüssig. Wird von schmelzendem Kali nicht verändert. Nicht flüchtig. Die Salze der alkalischen Erden sind amorph. Die freie Säure giebt mit Silberlösung keinen Niederschlag, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak.

8. Ceropinsäure $C_{36}H_{68}O_5$. (?). *Vorkommen.* In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, *J.* 1853, 570). — *Darstellung.* Die Nadeln werden mit Alkohol (von 40%) ausgekocht, von der Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dann ein Harz aus, das man in Alkohol (von 40%) löst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fällt. Den Niederschlag zerlegt man unter Alkohol mit H_2S. — Mikroskopische Krystalle. — $Ba.C_{36}H_{66}O_5 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der heißen alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat.

XLV. Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5 = CO:CH.CH.(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von krokonsaurem Kalium $K_2.C_5O_5$ mit Jodwasserstoffsäure auf 100° (LERCH, *A.* 124, 36). — Gelbbraun, klebrig. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich. Geht bei Gegenwart von Alkali leicht in Krokonsäure über. Die Salze sind meist roth. — $Ba.C_5H_2O_5$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure. — $Pb.C_5H_2O_5$. Rother Niederschlag.

Hydrothiokrokonsäure $C_5H_4SO_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Krokonsäure mit Schwefelwasserstoff (LERCH, *A.* 124, 39). — Rothgelbes Gummi, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind roth und zersetzen sich schon beim Umkrystallisiren. Das Silbersalz scheidet bald Schwefelsilber ab. In Gegenwart von Alkalien entsteht schnell Krokonsäure. — $Ba(C_5H_3SO_4)_2$. — $Pb.C_5H_2SO_4$. —

2. Säuren $C_6H_6O_5$.

Bildung. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ entstehen zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$. Man entzieht die Säuren dem Reaktionsprodukt durch Aether und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Salz der α-Säure in Nadeln oder sehr feinen Blättchen, dann scheidet sich das mikroskopische Nadeln bildende Salz der β-Säure mehlartig ab (SEELIG, *B.* 12, 1085).

α-Säure $C_6H_6O_5$. Dünne, weiche Täfelchen. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft leicht gelb und zuletzt tief braunroth. — $Ca.C_6H_4O_5 + 3^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_6H_4O_5 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch pulverförmig (in kleinen Blättchen) mit $2H_2O$. — $Ag_2.C_6H_4O_5 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei etwa 200°.

β-Säure $C_6H_6O_5 + H_2O$. Grofse Krystalle. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 173°. — $Ca.C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ag_2.C_6H_4O_5$. Verpufft bei etwa 160°.

3. Furonsäure $C_7H_8O_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$ erst mit Brom und dann mit Silberoxyd (BAEYER, *B.* 10, 696). Es entsteht zunächst der krystallisirte Furonsäurealdehyd $C_7H_8O_4$, welcher dann vom Silberoxyd in Furonsäure übergeführt wird. $C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O = C_7H_8O_4 + 2HBr$ und $C_7H_8O_4 + 2Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + Ag_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst 1,4 g Furfurpropionsäure in 100 ccm Wasser und giebt 1,6 g Brom hinzu. Die gelbe Flüssigkeit wird mit SO_2 entfärbt und sofort mit dem aus 11 g $AgNO_3$ gefällten Silberoxyd versetzt. Man digerirt $2^1/_2$ Stunden lang bei 65—70°, säuert dann mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether. Färbt sich die, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende, Säure beim Erwärmen mit conc. Salzsäure rothviolett, so war die Einwirkung des Silberoxyds keine vollständige.

Nadeln. Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser. Schmelzp.: 180°. Wird durch Natriumamalgam in Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$ übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° entsteht ebenfalls Hydrofuronsäure, bei 200—205° aber Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. Beim Kochen mit Baryt entstehen Fumarsäurealdehyd (?) und Propionsäure (?) (BAEYER, *B.* 10, 1358). — $Ag_2.C_7H_6O_5$. Niederschlag. Entsteht in neutraler Lösung. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

4. Cholesterinsäure $C_8H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cholesterin, Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ (REDTENBACHER, *A.* 57, 125; SCHLIEPER, *A.* 58, 375) und Hyocholinsäure (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 226) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Cholesterin wird mit 4—5 Thln. starker Salpetersäure in einer Retorte erwärmt und die überdestillirte Säure zurückgegossen und so oft destillirt, als noch Einwirkung erfolgt. Man giebt dann Wasser hinzu, destillirt die flüchtigen Säuren ab, filtrirt von einem Harze und verdampft (R.).

Gummiartig. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die cholesterinsauren Alkalien und Erden sind amorph, in Wasser löslich.

$Ca.C_8H_8O_5$. Wird aus der wässrigen Lösung beim Kochen oder durch Alkohol gefällt (G., S.). — $Ag_2.C_8H_8O_5$. Flockiger Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Körnern (SCHL.).

5. Säuren $C_9H_{12}O_5$.

1. **Camphoronsäure** $C_9H_{12}O_5 + H_2O$.
Bildung. Bei der Oxydation von Campher (KACHLER, *A.* 159, 286) oder Camphol-

säure $C_{10}H_{18}O_2$ (KACHLER, *A.* 162, 262) mit Salpetersäure. Sie ist ein Oxydationsprodukt der Camphersäure. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure versetzt man mit NH_3 und $BaCl_2$ und erhitzt. Das ausfallende camphoronsaure Baryum $Ba_3(C_9H_9O_5)_2$ wird mit Schwefelsäure zerlegt.

Mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 110° und wasserfrei bei 115°. Destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure sehr wenig angegriffen; Kaliumhypermanganat ist ohne Wirkung. Beim Erhitzen der krystallwasserhaltigen Säure mit Brom auf 130° entsteht Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Beim Glühen des Calciumsalzes mit Aetzkalk entsteht ein Keton $C_7H_{12}O$. Schmelzendes Kali spaltet Camphoronsäure in Buttersäure und CO_2. — Dreibasische Säure.

$(NH_4)_2.C_9H_{10}O_5 + H_2O$. — $Ca_3(C_9H_9O_5)_2 + 4H_2O$. Nadeln, erhalten durch Neutralisiren der Säure mit $CaCO_3$. — $Ba_3.(C_9H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser; etwas löslich in Salmiak; — $Ba.C_9H_{10}O_5$ (bei 170°). Erhalten durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$. Krystallinisch. — $Zn.C_9H_{10}O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu_3(C_9H_9O_5)_2 + 4H_2O$. Fällt als lichtgrünes Pulver nieder beim Kochen der Säure mit Kupferacetat. Der Niederschlag löst sich völlig beim Erkalten. Das Filtrat von dem in der Hitze gefällten Niederschlag setzt beim Concentriren ein dunkler grünes Salz ab $Cu_3.(C_9H_9O_5)_2 + 2H_2O$. — Das Bleisalz, aus der Säure und Bleizucker erhalten, ist ein gallertartiger Niederschlag. — Das Silbersalz löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich nicht beim Kochen.

Monäthylester $(C_2H_5)C_9H_{11}O_5$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Modifikationen bei der Destillation des Diäthylesters. Das Destillat ist flüssig; beim Stehen im Exsiccator scheiden sich Tafeln der festen Modifikation ab. Schmelzp.: 67°. — Die andere Modifikation ist flüssig (HJELT, *B.* 13, 797).

Diäthylester $(C_2H_5)_2.C_9H_{10}O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure, Alkohol und Salzsäuregas. — Oel. Siedep.: 302° (KACHLER).

Monoamid $C_9H_{15}NO_4 = C_9H_{11}O_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des flüssigen Monoäthylesters (HJELT). — Schmelzp.: 212°.

Diamide $C_9H_{16}N_2O_4$. 1) *Bildung.* Durch Erhitzen des Diäthylesters mit Ammoniak auf 115—130° (HJELT). — Schmilzt bei etwas über 160°. Verliert beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure nur die Hälfte des Stickstoffes als NH_3; ebenso beim Erhitzen mit Alkohol oder bei längerem Erhitzen für sich auf 100—110°. Dem bei der Behandlung mit HCl resultirenden Körper kommt die Formel $C_9H_{13}NO_5$ zu; er bildet lange, bei 212° schmelzende Nadeln.

2) Verbindung $C_9H_{16}N_2O_4.C_2H_6O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des festen Monoäthylesters (HJELT). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. Zersetzt sich bei 70°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3 und Camphoronsäure. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge nur 1 Mol. Ammoniak.

2. **Butyrofuronsäure** $CO_2H.CH:CH.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ mit Brom und Silberoxyd (TOENNIES, *B.* 12, 1200). *Darstellung.* Wie Furonsäure $C_7H_8O_5$ aus Furfurpropionsäure. — Krystallinische Masse. Schmilzt bei 140—142° unter vorheriger Erweichung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Aether. Geht durch Natriumamalgam in die Säure $C_9H_{14}O_5$ (und auch in $C_9H_{16}O_5$?) über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht (Normal-?) Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

6. Pyrocholesterinsäure $C_{11}H_{16}O_5$.

Bildung. Beim Erhitzen von Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ auf 198°; entsteht auch beim Kochen von Cholesterinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (TAPPEINER, *A.* 194, 221). — Bräunliche, hygroskopische Masse. Schmelzp.: 108°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Reagirt stark sauer. — $Ag_2.C_{11}H_{14}O_5$ (TAPPEINER, *B.* 12, 1629).

7. Betuloretinsäure $C_{36}H_{66}O_5$. *Vorkommen.* Als weißes Harz auf jungen Birkenschösslingen und auf der oberen Seite junger Blätter (KOSMANN, (1854) *J. pharm.* [3] 26, 197). — *Darstellung.* Das Harz wird in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und der ätherische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in Soda und fällt mit Salzsäure. — Flocken. Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure.

$Ag.C_{36}H_{65}O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

XLVI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Von den Säuren dieser Reihe gehören einige (Krokonsäure) unzweifelhaft der Fettsäurereihe an. Die Gallussäure (Trioxybenzoësäure) ist dagegen ein Benzolderivat und als solches in der aromatischen Reihe abgehandelt.

1. Krokonsäure $C_5H_2O_5 + 3H_2O = CO:C:C(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Ist das schliefsliche Umwandlungsprodukt des Kohlenoxydkaliums $(KCO)_x$ mit Wasser an der Luft (GMELIN, Hndb. 4. Aufl. 5, 478, GMELIN, *A.* 37, 58, LIEBIG, *A.* 11, 182). — *Darstellung.* Man trägt vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, Kohlenoxydkalium in Wasser ein, wäscht die kohlige Masse so lange mit warmem Wasser, als Letzteres sich rothgelb färbt, und dampft das Filtrat im Wasserbade ein. Das trockne und feingepulverte krokonsaure Kalium kocht man mit absol. Alkohol und wenig Schwefelsäure, bis die Trübung, welche eine abfiltrirte Probe mit verdünntem $BaCl_2$ erzeugt (krokonsaures Baryum), beim Erhitzen mit verd. Salzsäure völlig verschwindet, und dampft das Filtrat ab (GMELIN).

Blassschwefelgelbe Blätter oder Körner. Verliert das Krystallwasser im Vacuum oder bei 100° (WILL, *A.* 118, 177). Leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist. Wird von Chamäleonlösung, in saurer Lösung, quantitativ zu Kohlensäure oxydirt. Salpetersäure oder Chlor führen das Kaliumsalz in Leukonsäure $C_5H_8O_9$ über (WILL). — Jodwasserstoff reducirt das Kaliumsalz bei 100° zu Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$; Schwefelwasserstoff erzeugt Hydrothiokrokonsäure $C_5H_4SO_4$.

Salze: WILL; vrgl. HELLER, *J. p.* 12, 230. — $K_2.C_5O_5 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe, 6- oder 8-seitige Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem; — $K_2.C_5O_5 + KC_5HO_5 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Man fügt zu der Lösung von 26 Thln. des neutralen Salzes in möglichst wenig kochendem Wasser 10 Thle. Vitriolöl (GM.). — $Ca.C_5O_5 + 3H_2O$. Gelbes Pulver, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CaCl_2$. — $Ba.C_5O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Citronengelber, pulvriger Niederschlag. Ganz unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Sehr schwer löslich in heifser concentrirter Salzsäure. — $Pb.C_5O_5 + 2H_2O$. Citronengelber, völlig unlöslicher Niederschlag. — $Cu.C_5O_5 + 3H_2O$. Gerade rhombische Säulen, im durchfallenden Licht von bräunlich-pomeranzengelber Farbe, im auffallenden dunkelblau, metallglänzend. Verlieren $2H_2O$ bei 100°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem (GM.). — $Ag_2.C_5O_5$. Hellorangerother Niederschlng.

2. Säuren $C_6H_4O_5$.

1. **Komensäure.** *Bildung.* Mekonsäure spaltet sich beim Erhitzen auf 120—220° oder beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure in CO_2 und Komensäure. $C_7H_4O_7 = CO_2 + C_6H_4O_5$ (ROBIQUET, *A.* 5, 82). — *Darstellung.* Man kocht mekonsaures Calcium mit starker Salzsäure, löst die ausgeschiedenen Krystalle in nicht überschüssigem, kochenden Ammoniak, wäscht das Ammoniaksalz mit kaltem Wasser und zerlegt es mit Salzsäure.

Blassgelbliche Körner oder Krusten (HOW, *A.* 80, 65). Löst sich in mehr als 16 Thln. siedendem Wasser; unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt über 260° in CO_2 und Pyromekonsäure. $C_7H_4O_5 = CO_2 + C_6H_4O_3$. Röthet stark Eisenoxydsalze. Chlor und Brom wirken sehr leicht auf die wässrige Säure ein und bilden Chlor- und Bromkomensäure. Salpetersäure oxydirt zu CO_2 und Oxalsäure. Natriumamalgam reducirt zu Hydrokomensäure $C_6H_8O_5$. — Starke zweibasische Säure.

Salze: HOW. Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind unlöslich, die sauren löslich in Wasser. — $(NH_4)C_6H_3O_5 + H_2O$. Quadratische Säulen, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Aus einer kaltgesättigten Lösung wird es durch starken Alkohol in Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ gefällt. Reagirt stark sauer (H.). — $Na.C_6H_3O_5$ (bei 100°). Leicht lösliche Warzen (H.). — $K.C_6H_3O_5$. Kurze, quadratische Nadeln. Reagirt stark sauer. — $Mg(C_6H_3O_5)_2 + 8H_2O$. Aus dem Ammoniaksalz und $MgSO_4$. — Kleine Rhomben. Leicht löslich in siedendem Wasser. Verliert bei 116° $6H_2O$; — $Mg.C_6H_2O_5 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und $MgSO_4$. — Krystallinisch-körniger Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Ca(C_6H_3O_5)_2 + 7H_2O$. Kleine Rhomben, leicht löslich in siedendem Wasser; — $Ca.C_6H_2O_5 + H_2O$. Wie das neutrale Mg-Salz bereitet. Unlöslich Wasser. — $Ba(C_6H_3O_5)_2 + 6H_2O$. — $Ba.C_6H_2O_5 + 5H_2O$. Unlöslich in Wasser. Verliert bei 121° $4H_2O$. — $Pb.C_6H_2O_5 + H_2O$. *Bildung.* Aus der Säure oder dem Ammoniaksalz und Bleizucker. — Körniger Niederschlag (STENHOUSE, *A.* 51, 239). — $Fe.(C_6H_3O_5)_3(OH) + 2H_2O$ (bei 100°). Schwarze Krystalle (STENHOUSE, *A.* 49, 28), — $Cu.C_6H_2O_5 + H_2O$ aus der freien Säure und $CuSO_4$. — Grüner Niederschlag (ST.). — $Ag.C_6H_3O_5$. Aus der freien Säure und $AgNO_3$. — Flockiger oder körniger Niederschlag (ST.; LIEBIG, *A.* 26, 117); — [illegible]. Aus dem neutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$. — Gelber Niederschlag.

Aethylkomensäure $(C_2H_5).H.C_6H_2O_5$. *Bildung.* Beim **Einleiten** von Salzsäure in eine Lösung von Komensäure in absolutem Alkohol (How, *A.* **80**, **88**). Beim Erhitzen von Komensäure (oder Mekonsäure) mit Jodäthyl aus Alkohol auf **100°** oder mit Isoamylchlorid und Weingeist auf 150° (How, *J.* 1855, 494). — **Quadratische Nadeln**, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: **135°**. **Sublimirt** in langen Prismen. Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird durch Basen **äufserst leicht** in Alkohol und Komensäure zerlegt.

$NH_4(C_2H_5)C_6H_2O_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von trocknem **Ammoniakgas** in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol. — Kleine Büschel. — **Aethylkomensäure** erzeugt mit Natriumamalgam einen Niederschlag $Na.(C_2H_5)C_6H_2O_5$(?), der beim **Behandeln** mit Chlorameisenester die Verbindung $C_{11}H_{12}O_7 = C_4H_2O\langle{}^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2.CO_2.C_2H_5}$ (?) **liefert.** Dieselbe krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die sich sehr schwer in kaltem **Wasser lösen.** Schmelzp.: 87° (DRECHSEL, *J. pr.* (2) 17, 164).

Komenaminsäure $C_6H_5NO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim **Erhitzen von saurem** komensaurem Ammoniak auf 199°; beim Kochen von Komensäure mit **überschüssigem** Ammoniak (How, *A.* 80, 91). Man kocht, bis alles NH_3 ausgetrieben **ist, lässt erkalten** und zerlegt das ausgeschiedene komenaminsaure Ammoniak mit nicht **zu viel Salzsäure.** Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Sehr wenig **löslich in kaltem** Wasser und kochendem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien **und Mineralsäuren.** Wird durch Kochen mit Kali in NH_3 und Komensäure gespalten. **Färbt Eisenoxydsalze** purpurfarbig. — Zweibasische Säure.

$NH_4.C_6H_4NO_4$. Krystallisirt aus der nicht völlig mit NH_3 **neutralisirten Lösung** der Säure in Körnern. Wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_6H_4NO_4)_2 + 2H_2O$. **Aus dem** Ammoniaksalz und Chlorbaryum. — Krystallinischer Niederschlag; **krystallisirt aus siedendem** Wasser in Prismen; — $Ba.C_6H_3NO_4 + H_2O$. Aus einer ammoniakalischen **Lösung der Säure und** $BaCl_2$. — Pulver, unlöslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_4NO_4 + H_2O$. *Bildung.* Komenaminsäure **wird in absolutem** Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas behandelt und die Lösung bei **100° verdunstet.** Der Rückstand, in Alkohol gelöst, giebt Krystalle von salzsaurem **Komenaminsäureester.** Durch NH_3 oder Silberoxyd wird der Verbindung die **Salzsäure entzogen** (How, *J.* 1855, 495). — Nadeln, löslich in heifsem Wasser, schwer **löslich in kaltem.** Leicht löslich in Mineralsäuren. Wird von kaltem Ammoniak nicht **verändert.**

$C_2H_5.C_6H_4NO_4.HCl + H_2O$. Nadeln.

Chlorkomensäure $C_6H_3ClO_5 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Man leitet **Chlor durch** eine wässrige Lösung von saurem komensaurem Ammoniak (How, *A.* 80, **80**). **Entsteht** auch beim Einleiten von Chlor in saures mekonsaures Ammoniak (How, *A.* **83**, **354**). — Kurze vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und **in warmem** Alkohol. Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird von Salpetersäure, unter **Bildung von** HCl, HCN, CO_2 und Oxalsäure, schnell zersetzt. Zweibasisch. Die neutralen **Salze sind meist** amorph und unlöslich.

$Ag_2.C_6HClO_5$ (bei 100°). Aus einer ammoniakalischen Lösung der **Säure und** $AgNO_3$. — Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser; — $Ag.C_6H_2ClO_5 + {}^1/_2H_2O$. Aus der freien Säure und $AgNO_3$. — Schwer löslich in kaltem Wasser, **krystallisirt aus** siedendem in kurzen, prismatischen Nadeln.

Bromkomensäure $C_6H_3BrO_5 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim **Lösen von** Komensäure (How, *A.* 80, 85), oder auch von Mekonsäure (How, *A.* 83, 356) in **Bromwasser.** — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol weniger **löslich als** Chlorkomensäure.

$Ag.C_6H_2BrO_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. Krystallisirt **aus siedendem** Wasser in kurzen Prismen.

2. **Dehydroschleimsäure.** *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen **von** Schleimsäure mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, im **Rohr bei 100°** (HEINZMANN, *A.* 193, 184). $C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3H_2O$. Bei 8stündigem **Erhitzen** von Schleimsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (SEELIG, *B.* **12**, **1083**). Zur Entfernung unveränderter Schleimsäure bindet man das Rohprodukt **an Baryt.** — Lange Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus heifsem Alkohol). **In kaltem Wasser sehr** wenig löslich, noch weniger in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sublimirt **bei vorsichtigem** Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt bei der trocknen Destillation **in** CO_2 **und** Brenzschleimsäure. $C_6H_4O_5 = CO_2 + C_5H_4O_3$. — Dehydroschleimsäure **nimmt leicht** Wasserstoff auf und bildet zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$.

$Ca.C_6H_2O_5 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich **in kaltem Wasser,** ...

lich leicht in heißem. Krystallisirt bei rascher Abkühlung mit $6H_2O$ (SEELIG). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag. Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_4O_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Rhombische(?) Säulen. Schmelzp.: 47°. Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert.

2. Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$ — s. Diacetbernsteinsäure $C_8H_{10}O_6$.

3. Säuren $C_9H_{10}O_5$.

1. **Apoglucinsäure**(?). *Bildung.* Beim Kochen von Glucinsäure mit Wasser oder verdünnten Säuren, daher auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, *J. pr.* 21, 234; REICHARDT, *J.* 1870, 845, giebt die Formel $C_{18}H_{22}O_{11}$). — *Darstellung.* Man kocht Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt die von den Huminkörpern abfiltrirte Flüssigkeit mit Kreide. Die Lösung wird verdunstet und dann durch Alkohol apoglucinsaures Calcium gefällt, in Lösung bleibt glucinsaures Salz. Den Niederschlag löst man in wenig Wasser und fällt mit Bleiessig (M.). — Braun, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Salze der Alkalien und Erden lösen sich in Wasser mit tiefrother Farbe. — Einbasisch.

$Ca(C_9H_9O_5)_2$ (bei 130°). Braun, amorph, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_9H_9O_5)_2$ (bei 130°). Brauner, gallertartiger Niederschlag. — $Ag.C_9H_9O_5$. Braun.

2. **Isapoglucinsäure.** *Bildung.* Lässt man einen Ueberschuss von Chlor auf Aceton einwirken, setzt dann Kalilauge und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zu und verdampft im Wasserdampfe, so hinterbleibt ein Rückstand, der nur zum Theil in Wasser löslich ist. Die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag $Pb.CH_2O_4$. Der in Wasser unlösliche Antheil löst sich in Alkohol und diese Lösung erzeugt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag von isapoglucinsaurem Blei $Pb(C_9H_9O_5)_2$. (MULDER, *Z.* 1868, 51.)

4. Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ und $+ 2^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In den Fäces der Hunde; neben Glykocholsäure in den Fäces der Kühe. (HOPPE, *J.* 1863, 654) — *Bildung.* Beim Kochen von Glykochol- oder Taurocholsäure mit Alkalien oder Säuren (DEMARÇAY, *A.* 27, 289). — *Darstellung.* 1) Man kocht Rindsgalle (mehrere Tage lang) mit verdünnter Kalilauge, unter Zusatz von so viel Wasser, dass alles gelöst bleibt, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Dann fällt man mit Schwefelsäure, löst die gefällte Säure in Barytwasser und krystallisirt das cholsaure Baryum aus Wasser um (LATSCHINOW, *B.* 10, 2059). Man zerlegt dasselbe mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus heißem Alkohol um (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 244). — 2) 1 Thl. eingedickte Ochsengalle (Fel tauri inspissatum) wird in 10—20 Thln. Wasser gelöst und die Lösung mit 5 Thln. kochend gesättigtem Barytwasser 5—7 Tage lang gekocht. Man lässt 1 Tag stehen, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Aether und so viel Salzsäure, dass die Cholsäure ausfällt, die Lösung aber noch stark gefärbt ist. Nach 2—4 Wochen wird die krystallinisch gewordene Cholsäure abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Ist sie stark gefärbt, so wäscht man sie mit sehr verdünnter Sodalösung, welche zunächst nur den Farbstoff löst (TAPPEINER, *A.* 194. 213). — 3) Man kocht 50 g Glykocholsäure 16 Stunden lang mit 200 g Aetzbaryt und 6 Liter Wasser (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 307). — Um Cholsäure von einem Gehalte an festen Fettsäuren zu befreien, stellt man ihr Baryumsalz dar und behandelt dasselbe mit kaltem Alkohol von 40°, der nur Baryumcholat löst (LATSCHINOW, *B.* 13, 1914).

Eigenschaften und Verhalten der Cholsäure: STRECKER, *A.* 67, 1.

Uebergießt man das Kalisalz mit Aether und fügt dann Salzsäure hinzu, so wird die harzig ausfallende Cholsäure nach einigen Tagen krystallinisch und krystallisirt dann aus Aether mit H_2O in rhombischen Tafeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei 145—150° unter Zersetzung schmelzen. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie in Tetraëdern oder Quadratoktaëdern mit $2^1/_2H_2O$, die bei 100° alles Wasser verlieren und sich dann bei 170° nicht verändern. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser bis zur milchigen Trübung, so krystallisiren meist, neben Tetraëdern, Nadeln, welche, wie die rhombischen Krystalle, nur $1H_2O$ enthalten. — Die quadratischen Krystalle lösen sich in 750 Thln. kochendem, in 4000 Thln. kaltem Wasser und in 27 Thln. Aether. 1000 Thle. kalter Alkohol (von 70%) lösen 48 Thle. trockner Säure. 1 Thl. Cholsäure löst sich in 15000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Schwefelkohlenstoff (LATSCHINOW, *B.* 13, 1913). Die Säure, ihre löslichen Salze sowie die Ester sind rechtsdrehend (HOPPE, *Fr.* 2, 265). Cholsäure geht beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Salzsäure in Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$ über. Beim Schmelzen mit (3 Thln.) Aetzkali werden Essigsäure, Propionsäure und ein Harz (Dyslysin?) gebildet (GORUP, *A.* 1[illegible]

Destilliren über Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$ (DESTREM, *Bl.* 33, 1...). Kaliumhypermanganat oxydirt zu CO_2, Essigsäure und Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Stearin- und Palmitinsäure (vrgl. TAPPEINER, *B.* 6, 1237) enstehen nur aus unreiner Cholsäure (LATSCHINOW). — Salpetersäure erzeugt Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ (LATSCHINOW) und Cholesterinsäure (SCHLIEPER, *A.* 58, 375). — Chromsäuregemisch erzeugt erst Bilinsäure $C_{16}H_{22}O_8$ (EGGER), hierauf Cholesterinsäure und dann Cholansäure, Stearinsäure und Laurinsäure (TAPPEINER); Stearin- und Laurinsäure entstehen bei dieser Reaktion nicht (KUTSCHEROW, *B.* 12, 2325). Mit CrO_3 und Essigsäure wird Dehydrocholasäure $C_{24}H_{34}O_5$ gebildet. — Cholsäure und cholsaure Salze geben beim Erwärmen mit Vitriolöl und Zuckerlösung eine violettrothe Färbung. — Einbasisch-zweiatomige Säure. Cholsäureester giebt mit Chlorbenzoyl Benzoylcholsäureester. Verhalten eines Gemenges von Cholsäure und Stearinsäure: LATSCHINOW, *B.* 13, 1911.

Cholsaure Salze: STRECKER; SCHLOSSER, THEYER. — $Na.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 120°). — $K.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 150°). Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung. — $Ca.(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 1..°). Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°) Krystalle. Löslich in 30 Thln. kaltem und in 23 Thln. kochendem Wasser. Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt Kohlensäure Baryumcarbonat und freie Cholsäure. Beim Kochen der Flüssigkeit wird aber Baryumcholat gebildet. — $Pb(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig. — Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. — $Ag.C_{24}H_{39}O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Wasser und scheidet sich daraus krystallinisch ab.

Methylester $CH_3.C_{24}H_{39}O_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (HOPPE, *J. pr.* 89, 272). — Lange vierseitige Säulen.

Aethylester $C_2H_5.C_{24}H_{39}O_5$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung von Cholsäure und fällt nach 4 Stunden mit Wasser. Man setzt nun Soda zu, wodurch die gefällte zähflüssige Masse krystallinisch wird. Die Krystalle werden abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt (TAPPEINER, *B.* 6, 1...; HOPPE). — Nadeln. Schmilzt bei 147°; die erstarrte Masse schmilzt bei erneutem Erhitzen constant bei 143°.

Cholsäureamid $C_{24}H_{39}O_4.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und möglichst conc. alkoholischem Ammoniak bei 130°. Entsteht auch beim Erhitzen von cholsaurem Ammoniak (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 308; vrgl. BAUMSTARK, *B.* 6, 1186). — Sehr hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: 115° (H.). — Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether.

Cholphosphinsäure $C_{72}H_{114}P_2O_{15}$. (?) *Bildung.* Beim Behandeln von Cholsäure mit PCl_3 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (GORUP, *A.* 157, 282). $3C_{24}H_{40}O_5 + 2PCl_3 = C_{72}H_{114}P_2O_{15} + 6HCl$. — Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether. Die Salze sind amorph.

Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Cholsäure auf 200° oder bei längerem Kochen derselben mit Salzsäure. In letzterem Falle wird das ausgeschiedene Harz mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol ausgezogen, in Aether gelöst und mit Alkohol gefällt (STRECKER, *A.* 67, 27; THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 241). Oder: Man erhitzt Cholsäure auf 290°, behandelt die geschmolzene Masse mit Natron und wäscht das Ungelöste mit Alkohol und Wasser (HOPPE, *J.* 1863, 653). — Pulvrig. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether. Wird von Alkalien nicht gelöst. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Cholsäure über. — Als Choloïdinsäure $C_{48}H_{78}H_9$ wurde früher ein intermediäres Spaltungsprodukt der Galle oder der Glykocholsäure mit Salzsäure bezeichnet. Dieselbe ist nach HOPPE ein Gemenge von Cholsäure und Dyslysin.

Glykodyslysin $C_{26}H_{39}NO_4$. *Bildung.* Bei 12—24stündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Glycin und Cholsäure auf 190—200°, auch beim Erhitzen von Glycocholsäure auf 190—200° (?) (LANG, *Bl.* 25, 182). — Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und Chloroform, sehr leicht in Alkohol. Indifferent. Wird von alkoholischem Kali beim Kochen nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Salzsäure wird Glycin abgeschieden.

Glykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. *Vorkommen.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere, besonders in der Rindsgalle (neben Taurocholsäure). — *Darstellung.* Man übergiefst frische Rindsgalle in einem engen Cylinder mit etwas Aether und giebt, auf je 20 ccm Galle, je 1 ccm conc. reine Salzsäure hinzu. Ist nach einigen Tagen die Masse krystallinisch geworden, so filtrirt man sie ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Im Filtrat und dem Waschwasser ist die Taurocholsäure enthalten (HÜFNER *J. pr.* [2] 10, 267). — Ochsengalle wird im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist

(von 90%) extrahirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Kalkmilch gelinde erwärmt. Man filtrirt und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung. Nach einigen Stunden wird die ausgeschiedene Glykocholsäure abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, abgepresst und dann wieder in viel Kalkwasser gelöst. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung (GORUP, *A.* 157, 286).

Sehr feine Nadeln. 1000 Thle. kaltes Wasser lösen 3,3 Thle., und 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 8,3 Thle. Säure. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Die Säure und ihre löslichen Salze sind rechtsdrehend (HOPPE, *Fr.* 2, 261.) Schmilzt über 100°, dabei unter Wasserabgabe in Glykocholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$ übergehend. Derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung conc. Salzsäure auf Glykocholsäure. Durch Kochen mit Kali oder Baryt tritt Spaltung in Glycin und Cholsäure ein (SRECKER, *A.* 67, 9) $C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5$. — Salpetrige Säure erzeugt Chologlykolsäure. — Einbasische Säure. Die glykocholsauren Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre wässrigen Lösungen schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser. Die Salze der Metalloxyde sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol (STRECKER).

$Na.O_{26}H_{42}NO_6$ (bei 100°). Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch wasserhaltigen (STAEDELER, *J.* 1857, 562) Aether in Nadeln gefällt („krystallisirte Galle"). Aus wässriger Lösung scheidet es sich stets amorph aus. 1000 Thle. absol. Alkohol lösen bei 15° 39 Thle. Salz. — $Ba(C_{26}H_{42}NO_6)_2$ (bei 100°). Amorph. 1000 Thle. Wasser von 15° lösen 162 Thle. Salz. In absolutem Alkohol ist es viel weniger löslich. Es wird von Kohlensäure nicht zerlegt. — $Pb(C_{26}H_{42}NO_6)_2$ (bei 130°). Cholsaure Alkalien (aber nicht die freie Säure) werden durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Paraglykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. *Bildung.* Die aus dem Natriumsalz durch Schwefelsäure gefällte Glykocholsäure löst sich meist nicht vollständig in siedendem Wasser. Ungelöst bleibt Paraglykocholsäure. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Beim Auflösen in Alkohol oder Alkalien geht sie in Glykocholsäure über (STRECKER, *A.* 65, 12).

Glykocholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$. *Bildung.* Beim Behandeln der Glykocholsäure mit conc. Salzsäure (STRECKER, *A.* 67, 26.) — Fällt harzartig nieder, kann aber aus Alkohol in Nadeln erhalten werden (STRECKER, *A.* 70, 166). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycin und Cholsäure, resp. Dyslysin. — $Na.C_{26}H_{40}NO_5$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol (MULDER, *J.* 1847/48, 907).

Chologlykolsäure $C_{26}H_{42}O_7$. *Bildung.* In eine auf 8° abgekühlte Lösung von Glykocholsäure in Salpetersäure wird salpetrige Säure geleitet (LANG, *Bl.* 25, 182). Man neutralisirt mit Baryt, concentrirt durch Abdampfen und fällt mit Salzsäure. — Amorph, giebt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Glycholsäure. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. — $Na.C_{26}H_{41}O_7$. Amorph. — $Ba(C_{26}H_{41}O_7)_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{26}H_{41}O_7$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem Harz.

Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$. *Vorkommen.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere; neben wenig Glykocholsäure in der Galle der Fische, des Schafes, Wolfs, Fuchses, Huhns, der Ziege (STRECKER, *A.* 70, 169; BENSCH, *A.* 65, 194); neben mehr Glykocholsäure in der Galle des Rinds (STRECKER, *A.* 67, 1); ohne Glykocholsäure in der Galle des Hundes (STRECKER, *A.* 70, 178) und von Python Tigris (SCHLOSSBERGER, *A.* 102, 91). *Darstellung.* Aus Rindsgalle. Man fällt Rindsgalle mit nicht überschüssigem Bleizucker, filtrirt das glykocholsaure Blei ab, fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der Niederschlag wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und dann durch H_2S zerlegt. — Aus Hundegalle. Hundegalle wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Man fällt aus der Lösung durch Aether taurocholsaures Natrium und zerlegt dieses, in wässriger Lösung, mit Bleiessig und etwas Ammoniak. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung mit H_2S gefällt und das eingedampfte Filtrat mit viel Aether versetzt. Die syrupartige, niederfallende Taurocholsäure geht nach einiger Zeit theilweise in Nadeln über (PARKE, *J.* 1866, 752). — Feine, seidenglänzende Nadeln; zerfliefslich. Die trockne Säure zersetzt sich erst weit über 100°, beim Kochen mit Wasser tritt aber Zersetzung ein. Beim Kochen mit Baryt tritt Spaltung in Taurin und Cholsäure ein. $C_{26}H_{45}NSO_7 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{24}H_{40}O_5$. Ebenso wirkt Salzsäure. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Das Natriumsalz ist rechtsdrehend (HOPPE). — $Na.C_{26}H_{44}NSO_7$ (bei 120°). Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether amorph gefällt. Der Niederschlag geht beim Stehen unter Aether in Nadeln über (SRECKER, *A.* 70, 178; SCHLIEPER, *A.* 60, 109). — $K.C_{26}H_{44}NSO_7$. Nadeln (STRECKER).

Die taurocholsauren Alkalien werden durch Bleizucker nicht gefällt. S' mit

Bleiessig einen flockigen, bald pflasterartig werdenden Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak wird zwar mehr Niederschlag erhalten, doch ist die Fällung auch dann keine vollständige.

„*Krystallisirte Galle.*“ (Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natrium). Ochsengalle wird im Wasserbade verdampft und zuletzt bei 120° getrocknet, dann in möglichst wenig absolutem Alkohol kalt gelöst und mit wenig Aether versetzt, wodurch der meiste Farbstoff und ein Theil der Gallensalze gefällt wird. Das Filtrat trübt sich auf Zusatz von mehr Aether und scheidet beim Stehen farblose, krystallisirte, Galle ab (PLATNER, *J. pr.* 11, 129; STRECKER, *A.* 65, 7). THEYER und SCHLOSSER (*A.* 48, 79) entfärben zunächst die alkoholische Lösung mit Thierkohle. — Werden absoluter Alkohol und wasserfreier Aether angewandt, so ist der Niederschlag amorph. Versetzt man die alkoholische Lösung der Gallensalze mit Aether bis zur stark milchiger Trübung und entfernt Letztere durch Zutropfen von Wasser, so werden sehr bald sternförmig gruppirte Nadeln erhalten (STAEDELER, *J.* 1857, 562).

Pettenkofer'sche Gallenreaktion. Die wässrige Lösung eines gallensauren Salzes wird mit $^2/_3$ Vol. conc. Schwefelsäure vermischt und dann ein Tropfen einer 10procent. Zuckerlösung zugesetzt. Das 70—75° warme Gemisch färbt sich violettroth (PETTENKOFER, *A.* 52, 92). Empfindlicher wird die Reaktion wenn man 1 Tropfen einer $^1/_{20}$ procentigen Gallensäurelösung in einer Porzellanschale mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. Wasser) und einer Spur Zuckerlösung vermischt und unter Umschwenken bei gelinder Wärme verdampft (NEUKOMM, *A.* 116, 33). Cholsäure, Glyko- und Taurocholsäure geben die gleiche Färbung. Dieselbe ist aber nicht charakteristisch, da sie auch mit Albuminaten, Oelsäure u. a. Körpern erhalten wird. Zur Bestätigung werden deshalb die Absorptionsstreifen der verdünnten alkoholischen Lösung im Spektralapparat untersucht. Es treten 2 Streifen bei E und F auf (SCHENK, *Fr.* 12, 119; vrgl. KOSCHLAKOW und BOGOMOLOW, *Fr.* 7, 514). Verhalten der Gallensäure gegen Schwefelsäure und Alkohol: BOGOMOLOW, *Fr.* 9, 148.

Nachweis der Gallensäuren im Harn: NEUKOMM, *A.* 116, 36; DRAGENDORFF, *Fr.* 9, 102.

Hyoglykocholsäure $C_{27}H_{43}NO_5$. *Vorkommen.* An Natron gebunden, neben wenig hyotaurocholsaurem Natrium, in der Schweinegalle (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 205). *Darstellung.* Man löst Glaubersalz in frischer Schweinegalle, filtrirt das gefällte hyoglykocholsaure Natrium ab, wäscht mit conc. Glaubersalzlösung, trocknet und zieht mit absolutem Alkohol aus. Man entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Aether. Die Lösung des Natriumsalzes giebt, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, einen harzigen Niederschlag von Hyoglykocholsäure, den man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt.

Harz, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether. Schmilzt unter Wasser. Rechtsdrehend; das Natriumsalz ist inaktiv (HOPPE, *J.* 1858, 568). Zerfällt beim Kochen mit Kali in Glycin und Hyocholsäure. $C_{27}H_{43}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{25}H_{40}O_4$. Geht beim Kochen mit conc. Salzsäure in Hyodyslysin $C_{25}H_{38}O_3$ über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Cholsterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Giebt die Pettenkofer'sche Gallenreaktion. — Die Lösung des Natriumsalzes giebt fast mit allen Metallsalzen Niederschläge. Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes mit Kali, Natron, Ammoniak oder mit leichtlöslichen Alkalisalzen, so entsteht ein Niederschlag, welcher stets das zur Fällung benutzte Alkali enthält. Mit Kali- oder Natronsalzen entstehen amorphe Niederschläge, mit Salmiak ein Niederschlag von mikroskopischen Nadeln (des Ammoniaksalzes).

$NH_4.C_{27}H_{42}NO_5$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, daraus durch Aether fällbar. Schwer löslich in Ammoniaksalzen. — $Na.C_{27}H_{42}NO_5$ (bei 110°). Amorph, sehr bitter schmeckend. — $K.C_{27}H_{42}NO_5$. Amorph. — $Ca(C_{27}H_{42}NO_5)_2$. Leicht löslich in Weingeist, aus dieser Lösung fällt CO_2 Calciumcarbonat. — $Ba(C_{27}H_{42}NO_5)_2$ (bei 110°). Etwas gelatinöser Niederschlag, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Ag.C_{27}H_{42}NO_5$. Gallertartiger Niederschlag, wird beim Kochen flockig. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Bleizucker fällt aus dem Natriumsalz ein basisches Bleisalz, das sich leicht in Alkohol löst und daraus durch Aether gefällt wird.

Hyocholsäure $C_{25}H_{40}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Hyoglykocholsäure mit Kalilauge (STRECKER, *A.* 70, 191). — Wird aus einer Auflösung der Salze durch Mineralsäuren harzartig gefällt. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Körnern ab. Unbedeutend löslich in Wasser, reichlich in Alkohol und bleibt beim Verdunsten amorph zurück. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Baryum-, Calciumsalzen und den Lösungen der schweren Metalle flockige Niederschläge.

$Ba(C_{25}H_{39}O_4)_2$. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Hyodyslysin $C_{25}H_{38}O_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Hyoglykocholsäure

mit conc. Salzsäure (STRECKER, *A.* 70, 189). — Amorph. Ziemlich reichlich löslich in Aether, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Unlöslich in Ammoniak, löslich in alkoholischem Kali.

Hyotaurocholsäure $C_{27}H_{45}NSO_6$(?). *Vorkommen.* In sehr kleiner Menge in der Schweinegalle (STRECKER, *A.* 70, 180). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Taurin und Hyocholsäure(?).

Taurochenocholsäure $C_{29}H_{49}NSO_6$. *Vorkommen.* An Kali und Natron gebunden in der Gänsegalle (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 634; OTTO, *A.* 149, 192; vgl. MARSSON, *J.* 1849, 547). — *Darstellung.* Man versetzt Gänsegalle mit viel Alkohol, verdunstet das Filtrat, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt mit wasserhaltigem Aether. Das Gemenge des Kalium- und Natriumsalzes (nebst einer kleinen Menge des Ammoniaksalzes) fällt man mit Bleiessig und Ammoniak und zerlegt den Niederschlag, unter Alkohol, mit Schwefelwasserstoff.

Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Baryt oder Kali in Taurin und Chenocholsäure. $C_{29}H_{49}NSO_6 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{27}H_{44}O_4$. — Zeigt die Gallenreaktion. Das Natriumsalz wird, in der Kälte, nicht durch Bleizucker gefällt, erzeugt aber mit Bleiessig einen pflasterartigen Niederschlag. Chlorcalcium und Chlorbaryum geben flockige, in Alkohol und heifsem Wasser lösliche Niederschläge. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes, langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, einen irisirenden, aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag (OTTO).

$Na.C_{29}H_{48}NSO_6 + H_2O$ (bei 110°). Wird aus der Lösung in Alkohol anfangs pflasterartig gefällt, geht aber beim Stehen in kleine, rhombische Tafeln, über. Verliert bei 140° $1H_2O$ (OTTO).

Paratauroehenolsäure (?). *Bildung.* Wird die alkoholische Lösung der Taurochenolsäure im Wasserbade verdunstet, so bleiben beim Auflösen des Rückstandes unlösliche Krystalle zurück (HEINTZ, WISLICENUS). OTTO erhielt eben solche Krystalle beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Taurochenocholsäure mit Aether und etwas Salzsäure. — Die Krystalle (kleine, sechsseitige Tafeln) sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 198° und geben die Gallensäureaktion.

Chenocholsäure $C_{27}H_{44}O_4$. *Bildung.* Durch anhaltendes Kochen von Taurochenocholsäure mit Barytwasser (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 635, vgl. OTTO, *A.* 149, 198). — Amorph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung der Alkalisalze wird durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ und alle schweren Metalloxyde gefällt. Das Kalisalz ist löslich in Wasser, aber nicht in conc., kalter Kalilauge. — Giebt die Gallenreaktion.

$Ba.(C_{27}H_{43}O_4)_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist, nicht in Aether.

Guanogallensäure. *Vorkommen.* Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). — *Darstellung.* Der kalte, wässrige Auszug des Guano wird bis zur Krystallisation des oxalsauren Ammoniaks verdampft, dann mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Man entfärbt die Lösung mit Thierkohle, giebt Soda hinzu, verdampft, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet den Auszug und fällt, nach dem Lösen in Wasser, mit Chlorbaryum.

Die freie Säure ist amorph, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, zeigt die Gallensäurereaktion und scheidet beim Kochen mit conc. Salzsäure harzige Körper ab. Schwefelfrei. Inaktiv. Das Baryumsalz (C = 70,9%; H = 8,2; N = 0,5; Ba = 12,7) ist amorph.

Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

XLVII. Säure $C_nH_{2n}O_6$.

Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Glukose und besonders von Levulose mit Kalk (PELIGOT, *B.* 13, 196). — *Darstellung.* 1 Thl. käuflicher Stärkezucker wird mit 7—8 Thln. Wasser und viel überschüssigem, frisch bereiteten, Kalkhydrat so lange gekocht, bis sich Kalksalze abscheiden. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2 und kocht auf. Aus der abermals filtrirten Lösung wird der Kalk genau durch Oxalsäure ausgefällt und die Lösung, auf dem Wasserbade, zum starken Syrup verdunstet. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle des Anhydrids werden auf Thonplatten getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt (SCHEIBLER, *B.* 13, 2213). — Die freie Säure existirt nicht; die Salze geben, beim Behandeln mit Säuren, sofort das Anhydrid.

Das Anhydrid (Saccharin) $C_6H_{10}O_5$ bildet grofse, bitter schmeckende Krystalle. Schmelzp.: 160—161° (S.). Flüchtig. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 13 Thle. (P.); leicht löslich in kochendem. Wird von HNO_3 wenig angegriffen; löst sich unzersezt in Vitriolöl; reducirt FEHLING'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen. Löst beim Kochen $CaCO_3$ unter Bildung von saccharinsaurem Salz. Das Na-, Ca- und Ba-Salz sind glasige Syrupe, in Wasser äufserst löslich und daraus durch Alkohol als fadenziehende Massen fällbar. Das NH_3- und K-Salz krystallisiren gut. Das Saccharin ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +93,8°$ (S.), die Salze aber linksdrehend. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert das Saccharin ein indifferentes, bei 203—204° siedendes, Oel.

XLVIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure) $C_3H_4O_6 = C(OH)_2.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Alloxan oder Alloxansäure mit Baryt (LIEBIG, WOEHLER, *A.* 26, 298); beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Amidomalonsäure mit Jod (BAEYER, *A.* 131, 298). $C_3H_5NO_4 + J_2 + 2H_2O = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$. Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3$ mit Silberoxyd (?) (WICHELHAUS, *B.* 1, 265). Beim Kochen von Dibrommalonsäure mit Barytwasser (PETRIEW, *Ж.* 10, 72). — *Darstellung.* Man trägt je 5 g alloxansaures Baryum in 1 Liter Wasser von 80°, erhitzt rasch zum Sieden und filtrirt nach 5—10 Minuten, wo beim Erkalten mesoxalsaures Baryum auskrystallisirt. Es wird durch verd. Schwefelsäure zerlegt. Die Mutterlauge des Baryumsalzes säuert man mit Essigsäure an und fällt mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit Schwefelsäure (nicht mit H_2S), fällt die freie Säure durch Baryumacetat und zerlegt das Baryumsalz genau mit Schwefelsäure (DEICHSEL, *J.* 1864, 640). — Zerfliefsliche Krystallnadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp,: 115° (DEICHSEL); 108° (BÖTTINGER, *A.* 203, 140). Die concentrirte wässrige Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen in CO_2 und Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Mesoxalsaures Silber zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Oxalsäure und Silber. $C_3H_2Ag_2O_6 = CO_2 + C_2H_2O_4 + Ag_2$. Natriumamalgam führt die Säure in Tartronsäure $C_3H_4O_5$ über (DEICHSEL). — Schwefelwasserstoff in eine mit Ag_2O versetzte Mesoxalsäurelösung geleitet, erzeugt CO_2, Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ und Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$ (BÖTTINGER). Die mesoxalsauren Salze sind, bis auf das Pb-, Ba- und Ag-Salz, in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol (DEICHSEL).

$(NH_4)_2.C_3H_2O_6$. *Darstellung.* Die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung der Säure wird über Schwefelsäure verdunstet (PETRIEW). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — DEICHSEL neutralisirte eine alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak und erhielt Krystallkörner $(NH_4)_2C_3H_2O_5$, d. h. wahrscheinlich mesoxalaminsaures Ammoniak $(CO.NH_2).C(OH)_2.CO_2.NH_4$. — $Na_2.C_3H_2O_6$. Blättchen. — $Ca.C_3H_2O_6$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser (PETRIEW). Nach WICHELHAUS (*B.* 1, 265) ist das Calciumsalz $CaC_3H_2O_6 + 2H_2O$; es soll in Wasser leicht löslich sein und bei 100° in $Ca.C_3O_5$ übergehen. Wahrscheinlich ist die von ihm (aus Dibrombrenztraubensäure und Silberoxyd) erhaltene Säure überhaupt keine Mesoxalsäure, sondern Tartronsäure $C_3H_4O_5$. — $Ba.C_3H_2O_6$ (bei 110°). Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, leicht in Säuren. Hält lufttrocken $\frac{1}{2}H_2O$ (BÖTTINGER). Zersetzt sich bei 120° (PETRIEW). — $Pb_2.C_3O_6 + H_2O$. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_3H_2O_6$. Amorpher Niederschlag, der bald in gelbliche, mikroskopische Nadeln übergeht. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_3H_2O_6$. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. — Oel, unlöslich in Wasser.

Diacetylmesoxalsäureester $C_{11}H_{16}O_8 = (C_2H_5)_2.C_3(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Aus Mesoxalsäureester und Chloracetyl (PETRIEW). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt nicht unzersetzt bei 145°. Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Schüttelt man den Ester mit schwachem alkoholischem Kali, so tritt Spaltung in Alkohol und Diacetylmesoxalsäure ein. Das Silber- und Bleisalz dieser Säure sind unlöslich in Wasser. Die aus diesen Salzen abgeschiedene Diacetylmesoxalsäure krystallisirt, schmilzt bei 130° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_7H_6O_8$.

Amid der Mesoxalsäure $C_3H_6N_2O_4 = (OH)_2.C.(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Mesoxalsäureester und wässrigem Ammoniak (PETRIEW). — Gelbliche, zerfliefsliche Tafeln. Röthet sich stark an der Luft.

2. Säuren $C_4H_6O_6 = \begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}$.

1. **Gewöhnliche oder Rechtsweinsäure.** *Vorkommen.* Sehr verbreitet in den Pflanzen (Früchten), theils frei, theils an Kali oder Kalk gebunden: in den Trauben, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, schwarzem Pfeffer u. s. w. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* 113, 1), neben Traubensäure. Auch Rohrzucker, arabisches Gummi, Zuckersäure und Sorbin (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381); Stärke und Glukose (? — KILIANI, *A.* 205, 175) geben so nur Weinsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Oxaläther (DEBUS, *A.* 166, 124). (So entsteht inaktive Weinsäure?). — *Darstellung.* Aus Weinstein und Weinhefe. Der Weinstein ist im Traubensafte gelöst enthalten. Er setzt sich bei der Gährung des Mostes ab, weil er in Alkohol unlöslich ist. Der rohe Weinstein ist durch Farbstoffe und andere Beimengungen stark verunreinigt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Wasser. Er wird hierauf mit Kreide gekocht, wobei die Hälfte der Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht. $2KH.C_4H_4O_6 + CaCO_3 = Ca.C_4H_4O_6 + K_2.C_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$. Man setzt der Lösung Chlorcalcium zu und erhält dadurch alle Weinsäure als Calciumtartrat im Niederschlag. Letzterer wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Weinsäure durch Thierkohle entfärbt.

Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,764 (SCHIFF, *A.* 113, 189). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 136,6 Thle. Weinsäure, diese Lösung hat ein spec. Gew. = 1,325 bei 16° (MAISCH, *J.* 1865, 392).

Spec. Gew. der wässrigen Weinsäurelösung bei 15°. 100 Thle. Lösung enthalten pTheile Weinsäure:

SCHIFF (*A.* 113, 189)	p	33	22	14,7	11	7,3	3,7	
	Spec. Gew.	1,1654	1,1062	1,0690	1,0511	1,0337	1,0167	
GERLACH (*J.* 1859, 44)	p	10	20	30	40	50	57,9	
	Spec. Gew.	1,0469	1,0969	1,1505	1,2079	1,2696	1,3220	
MAISCH Bei 16°	p	1	2,5	5	10	20	40	57,75
	Spec. Gew.	1,0044	1,0114	1,023	1,047	1,097	1,209	1,325.

1 Thl. Weinsäure löst sich in 2,06 Thln. 80procentigen Alkohols bei 15° (SCHIFF). 100 Thle. einer Lösung in Aether halten 0,393 Thle., in Alkohol von 90% 29,146 Thle., in absolutem Alkohol 20,385 Thle. Weinsäure bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29, 244). — Eine Lösung von pGramm Weinsäure in 100 ccm Wasser von 15° dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts: $[\varrho]_D = 15{,}06 - 0{,}131.\ p$. (LANDOLT, B. 6, 1075). Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen: KRECKE, *J.* 1872, 164. Mineralsäuren verkleinern die Rechtsdrehung der Weinsäure. In einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Aceton zeigt die Weinsäure schwache Linksdrehung (LANDOLT, *B.* 13, 2329). — Einfluss der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: BIOT, *J.* 1850, 169; — Verhalten gegen Borsäure: SCHEIBE, *J.* 1879, 638. Weinsäure ist stark pyroelektrisch. — Weinsäure schmilzt bei 135°: (SCHIFF, *A.* 125, 133), dabei in die isomere Metaweinsäure übergehend. Bei 140—150° entweicht ½ Mol. Wasser, und es entsteht Ditartrylsäure $C_8H_{10}O_{11}$, die bei weiterem Erhitzen in lösliches und endlich in unlösliches Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$ übergeht. Bei der Destillation von Weinsäure erhält man im Destillat Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, Essigsäure und Uvinsäure $C_7H_8O_3$. Daneben treten CO, CO_2, Aldehyd, Aceton, Ameisensäure u. a. Körper auf (VÖLCKEL, *A.* 89, 57), und in sehr kleiner Menge Dipyrotartracetun $C_8H_{12}O_2$ (BOURGOIN, *Bl.* 29, 309). Dies ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 230° siedet. Dampfdichte = 5,18 (ber. = 4,84). Aeufserst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom auf, verbindet sich nicht mit Disulfiten. — Beim Erhitzen von Weinsäure oder deren Salzen bemerkt man einen charakteristischen Geruch nach gebranntem Zucker. — Bei sehr langem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstehen Traubensäure, Mesoweinsäure und Brenzweinsäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 244). Beim Erhitzen von Weinsäure mit $^1/_{10}$ Thl. Wasser auf 175° entstehen Traubensäure und wenig Mesoweinsäure; bei 165° wird mehr von der letzteren Säure gebildet (JUNGFLEISCH, *J.* 1872, 515). — Bei der Oxydation von Weinsäure (mit Chromsäure, Bleisuperoxyd, Chamäleonlösung, Braunstein und Schwefelsäure) entsteht Ameisensäure. Weinsäure reducirt die Lösungen edler Metalle: aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird das Silber unter Spiegelbildung abgeschieden. Die Lösung hält Oxalsäure (CLAUS, *B.* 8, 950). — Bei der Elektrolyse von Weinsäure tritt Essigsäure auf (KEKULÉ, *A.* 131, 88; BOURGOIN, *Bl.* 11, 405). $C_4H_6O_6 = C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2$. — PCl_5 erzeugt Chlormaleïnsäurechlorid: I. $C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 + 4PCl_5 = C_2H_2Cl_2.(COCl)_2 + 4POCl_3 + 4HCl$ und II. $C_2H_2Cl_2(COCl)_2 = C_2HCl.(COCl)_2 + HCl$. Ebenso entsteht aus Weinsäureester und PCl_5 Chlormaleïnsäureester. — Weinsäure mit Vitriolöl erwärmt, liefert ein Gasgemenge aus gleichen Volumen CO und CO_2 bestehend (VANGEL, *B.* 13, 356). Beim Erhitzen von Weinsäure mit 6—7 Thln. stark rauchender Schwefelsäure entweicht anfangs nur CO und zuletzt etwas CO_2. Gleichzeitig entstehen Glykol-

säure, Brenztraubensäure und etwas Traubensäure (BOUCHARDAT, *Bl.* 34, 495). — Die Weinsäure ist zweibasich-vieratomig. Die Wasserstoffatome der beiden an CH gebundenen Hydroxyle werden nur ausnahmsweise durch Metalle (Zn, Pb..) vertreten. Dafür ververbindet sich Weinsäure leicht mit Säuren: z. B. mit Salpetersäure. Bei der Einwirkung von (organischen) Säurechloriden entstehen Verbindungen der Weinsäure mit organischen Säuren. Mit Bromwasserstoffsäure verbindet sich Weinsäure zu Monobrombernsteinsäure (KEKULÉ, *A.* 130, 30). Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aepfelsäure und dann zu Bernsteinsäure. — Weinsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd u. a. Metalloxyden aus alkalischer Lösung, und zwar vermag 1 Mol. Weinsäure 1 At. Kupfer in Lösung zu halten (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746). Es werden hierbei die Wasserstoffatome der beiden CH(OH)-Gruppen durch (1 At.) Kupfer vertreten z. B. $C_2H_2(O_2.Cu).(CO_2K)_2$. — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des weinsauren Kalks werden gebildet: Essigsäure, neben wenig Weingeist (FITZ, *B.* 12, 476), Propionsäure (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 329), Buttersäure (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 321). Bei der durch Fäulnissbakterien bewirkten Gährung von Ammoniumtartrat entstehen CO_2, Bernsteinsäure und daneben blos Ameisensäure und Essigsäure; bei der gleichen Gährung des Calciumtartrates fehlt die Bernsteinsäure gänzlich (KOENIG, *B.* 14, 211).

Reaktionen der Weinsäure. Die Weinsäure ist durch die Eigenschaften ihres sauren Kaliumsalzes und neutralen Calciumsalzes charakterisirt. Freie Weinsäure giebt mit essigsaurem Kalium einen krystallinischen, schwerlöslichen Niederschlag von Weinstein. Die Entstehung desselben wird durch Reiben oder Zusatz von Alkohol befördert. — Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weinsaures Calcium. Ammoniaksalze verzögern die Fällung. Der Niederschlag löst sich in kohlensäurefreier Natron- oder Kalilauge und fällt beim Kochen gelatinös nieder. Gypslösung giebt mit freier Weinsäure keinen Niederschlag, in der Lösung eines neutralen Alkalisalzes entsteht, nach einiger Zeit, eine geringe Fällung. — Bei Gegenwart von Borsäure prüft man auf Weinsäure mit Fluorkalium (BARFOED, *Fr.* 3, 292). — Wird zu einer Lösung von Weinsäure eine Lösung von Kobaltihexaminchlorid (Luteokobaltchlorid) $CoCl_3.6NH_3$ (1 Thl. Salz in 12 Thln. H_2O) und hierauf Natron- oder Kalilauge zugefügt und gekocht, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung grün und dann blauviolett. (Unterschied der Weinsäure von Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, Essigsäure u. s. w., bei deren Gegenwart alles Kobalt gefällt wird) (BRAUN, *Fr.* 7, 349).

Bestimmung der Weinsäure (und *Citronensäure*) in Fruchtsäften, Weinstein u. s. w.: FLEISCHER, *Fr.* 13, 328.

Bestimmung der Weinsäure, des *Weinsteins* und *Kalis im Wein:* BERTHELOT, FLEURIEU, *Fr.* 3, 216; KISSEL, *Fr.* 8, 409.

Bei der Werthbestimmung des Weinsteins durch Glühen desselben und Titriren der gebildeten Potasche ist das Glühen im bedeckten Platintiegel vorzunehmen, und zwar nur so lange, als noch empyreumatische Produkte auftreten (VOGEL, BRAUN, *Fr.* 7, 149). — Verfahren bei Gegenwart von Calciumtartrat und Gyps im rohen Weinstein: SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 29. 451.

Anwendung der Weinsäure: in der Medicin (Brausepulver), Färberei (Aetzbeize für Türkisch-Roth).

$(NH_4)_2.C_4H_4O_6$. Monokline Säulen; krystallisirt bei Gegenwart von (inaktivem) äpfelsaurem Ammoniak rhombisch (PASTEUR, *J.* 1854, 395). Spec. Gew. = 1,566) (SCHIFF, *A.* 112, 89), = 1,523 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Spec. Drehungsvermögen $[\varrho]_D$ = 34,26° (LANDOLT, *B.* 6, 1076). — $NH_4.H.C_4H_4O_6$. Löslich in 45,6 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR). Krystallisirt nach PASTEUR (*J.* 1853, 415) monoklin, nach HAHN (*J.* 1859, 286) rhombisch. Spec. Gew. = 1,680 (SCHIFF). — $[\varrho]_D$ = 25,65° (LANDOLT). Verbindet sich mit dem sauren Ammoniaksalz der aktiven Aepfelsäure nach gleichen Aequivalenten. Die Verbindung löst sich in 11,8 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR, *J.* 1853, 417). — Weins. Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_4H_6O_6$. Sehr dünne Blätter (LOESSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li_2.C_4H_4O_6$. $[\varrho]_D$ = 35,84° (LANDOLT); — $Li.H.C_4H_4O_6 + H_2O$. Kleine rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 396; DULK, *A.* 2, 47). $[\varrho]_D$ = 27,43° (LANDOLT). — $Na_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 80). Nadeln oder rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,794 (BUIGNET). Löslich in 3,46 Thln. Wasser von 6°; in 2,28 Thln. bei 24°; in 1,75 Thln. bei 38°; in 1,5 Thln. bei 42,5 (OSANN). $[\varrho]_D$ = 30,85° (LANDOLT). Spec. Gew. der wässrigen Lösung (bei 19,5°)

Thle. wasserhaltiges Salz in 100 Thln. Lösung	5	10	15	20
Spec. Gew.	1,030	1,060	1,093	1,125

(KREMERS, *Fr.* 8, 291). — $Na.H.C_4H_4O_6 + H_2O$. Rhombische Säulen (DUMAS, PIRIA). $[\varrho]_D$ = 23,95° (LANDOLT). — $Na.NH_4.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,58 (MITSCHERLICH,

A. 44, 288), = 1,587 (SCHIFF). $[\varrho]_D$ = 32,65° (LANDOLT). 100 Thle. einer wässrigen Lösung bei 0° halten 21,2 Thle. krystallisirtes Doppelsalz (PASTEUR, *J.* 1849, 309). Hemiëdrie der Krystalle und Bildung derselben aus traubensaurem Ammoniaknatrium: PASTEUR. Aus einer übersättigten Lösung des letzteren Salzes wird durch einen Krystall von rechtsweinsaurem Ammoniaknatrium dieses Salz ausgeschieden. Nimmt man einen Krystall vom Doppelsalz der Linksweinsäure, so wird linksweinsaures Ammoniaknatrium abgeschieden (GERNEZ, *J.* 1866, 404). — $Na.Li.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (DULK). — $K_2.C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN, *A.* 64, 358). Monokline Krystalle (PASTEUR; MARIGNAC, *J.* 1855, 472). RAMMELSBERG (*J.* 1855, 472) erklärt die Krystalle für rhombisch. Spec. Gew. = 1,973 (SCHIFF), = 1,960 (BUIGNET). Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 19,5° (KREMERS):

Thle. wasserhaltigen Salzes in 100 Thln. Lösung	5	15	25	35	45	55	65
Spec. Gew.	1,032	1,097	1,170	1,249	1,335	1,426	1,533

Siedep. der wässrigen Lösung: LEGRAND, *A.* 17, 35. Löslich in 0,75 Thln. Wasser von 2°; in 0,66 Thln. bei 14°; in 0,63 Thln. bei 23°; in 0,47 Thln. Wasser bei 64° (OSANN). $[\varrho]_D$ = 28,48° (LANDOLT). — Wird in der Medicin angewandt. — $KH.C_4H_4O_6$ (Weinstein). *Vorkommen.* In den Weintrauben und Tamarinden. — *Darstellung.* Der beim Gähren des Mostes sich absetzende Weinstein ist stark verunreinigt. Durch Lösen in heiſsem Wasser, Zusatz von Thon und Klären mit Eiweiss wird er gereinigt. Er enthält dann noch weinsauren Kalk, von dem man ihn durch Umkrystallisiren aus heiſsem, salzsäurehaltigem Wasser befreit. Oder man behandelt ihn mit Soda und fällt die Lösung mit verd. Schwefel- oder Salzsäure. — Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1850, 377). Spec. Gew. = 1,943 (SCHABUS), = 1,973 (SCHIFF), = 1,956 (BUIGNET). 100 Thle. Wasser lösen:

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Thle. I	0,32	—	0,40	—	0,57	—	0,90	—	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,70	6,90
II	0,244	0,300	0,370	0,453	0,553	0,670	0,805	0,960	1,130	—	—	—	—	—	—
III	0,141	0,175	0,212	0,253	0,305	0,372	0,460	0,570	0,710						

I nach ALLUARD, *J.* 1864, 94; II nach CHANCEL, *J.* 1865, 830. Nr. III giebt die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser mit 10,5% Alkohol an, nach CHANCEL. Nach KISSEL (*Fr.* 8, 410) löst sich 1 Thl. Weinstein in 230,1 Thl. Wasser von 10°; in 203, 1 Thl. von 15°; in 162,1 Thl. von 22°; — 1000 ccm einer Lösung in 6procentigem Alkohol halten bei 12° 3,14 g Weinstein; in 8procentigem Alkohol 2,781; in 9procentigem 2,647; in 10procentigem 2,489; in 12procentigem 2,253 g Weinstein. Weinsäure vermindert die Löslichkeit in 10procentigem Alkohol bedeutend, Essigsäure sehr wenig. — $[\varrho]_D$ = 22,61 (LANDOLT). — Anwendung des Weinsteins: in der Medicin (Cremor tartari), Färberei, zum Verzinnen, Darstellung von schwarzem und weiſsem Fluss. — $K.NH_4.C_4H_4O_6$. Monokline Krystalle (DULK; DUMAS, PIRIA). Spec. Gew. = 1,700 (SCHIFF). — $[\varrho]_D$ = 31,11° (LANDOLT). — $K.Li.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Rhombische Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1860, 251). — $K.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Seignettesalz, Rochellesalz). Wurde 1672 vom Apotheker Seignette in Rochelle entdeckt. Groſse rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,767 (SCHIFF) = 1,790 (BUIGNET). Das krystallisirte Salz löst sich in 1,70 Thln. Wasser von 6° (FRESENIUS, *A.* 53, 234). Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 19,5° (KREMERS)

Thle. wasserhaltigen Salzes in 100 Thln. Lösung	5	10	20	30	40	50	55
Spec. Gew.	1,025	1,050	1,105	1,162	1,224	1,287	1,321

$[\varrho]_D$ = 29,67° (LANDOLT). — Anwendung: in der Medicin (gelindes Abführmittel). — $Rb.H.C_4H_4O_6$ (ALLEN, *J.* 1862, 122). Rhombische Prismen (COOKE, *J.* 1864, 390). Löslich in 84,5 Thln. Wasser von 25° und in 8,5 Thln. siedendem Wasser (Trennung des Cäsiums vom Rubidium). — $Rb.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Krystalle (PICCARD, *J.* 1862, 125). — $Cs.H.C_4H_4O_6$ (ALLEN). Rhombische Krystalle (COOKE). Löslich in 10,3 Thln. Wasser von 25° und in 1,02 Thln. siedendem Wasser.

$Be.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle (ATTERBERG, *Bl.* 21, 162); — $Be.K_2.C_4H_2O_6 + 3H_2O$ (TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 277). Durch Kochen von Weinstein mit Beryllerdehydrat. — Prismen. — $Mg.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (DULK). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,81 Thle. Salz. $[\varrho]_D$ = 35,86° (LANDOLT). — $Mg(H.C_4H_4O_6)_2$ (DULK). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 1,893 Thle. Salz. — $Mg_2.C_4H_2O_6 + 3H_2O$. Aus Magnesialösung, Weinsäure und überschüssigem Ammoniak (MAYER, *A.* 101, 166). — Krystallpulver, löslich in 4100 Thln. kaltem, reinem oder ammoniakhaltigem Wasser, leichter in Ammoniaksalzen. — $Mg.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 10H_2O$ (DULK), Monokline Krystalle. — $Mg.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$ (DULK). — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. *Vorkommen.* In den Sennesblättern, Weintrauben. — Krystallpulver oder rhombische Oktaëder. 1 Thl. löst sich in 350 Thln. kochenden, und in 1210 Thln. kalten Wassers (CASSELMANN, *J.* 1855, 475); 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich in 352 Thln. siedenden Wassers und in 6265 Thln. Wasser von

15° (MOHR, *J.* 1865, 393). Leicht löslich in kalter Kali- oder Natronlauge, daraus beim Kochen niederfallend. Löslich in weinsauren Alkalien und in Ammoniaksalzen (**BRETT**, *A.* 23, 133). — Weinsteinlösung setzt sich beim Digeriren mit Gyps nach der Gleichung um: $CaSO_4 + KH.C_4H_4O_6 = Ca.C_4H_4O_6 + KHSO_4$ (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1865, 829). (Gypsen des Mostes: CHANCEL, *J.* 1865, 830). — $Ca(HC_4H_4O_6)_2$ (DULK). Rhombische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,71 Thle. Salz. — $Sr.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Löslich in 147,8 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). Krystallisirt mit $3H_2O$ monoklin (**MARIGNAC**, *J.* 1859, 286). — $Sr(NH_4)_2.(C_4H_4O_6)_2 + 12H_2O$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $SrNa_2.(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. Löslich in 1,4 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). — $Sr.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Ba.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Das anfangs amorph niederfallende Salz löst sich in 83 Thln. Wasser. Es wird bald krystallinisch und löst sich dann in 1300 Thln. Wasser (**VOGEL**, **REISCHAUER**, *J.* 1859, 288). — $Ba.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK); — $Ba.K_2.(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Aus Zinkacetat und Weinsäure (SCHIFF, *A.* 125, 146) oder beim Kochen von Weinsäure mit Zink (FRISCH, *J.* 1866, 401). — Krystallmehl. — $Zn_2.C_4H_2O_6 + {}^1/_2H_2O$. Durch längeres Kochen von Zink, Weinsäure und Kalilauge und Neutralisiren mit Salpetersäure (FRISCH). — Pulver, unlöslich in Wasser, Weinsäure und Ammoniaksalzen.

$Na(BO).C_4H_4O_6$; — $Na_2(BO)C_4H_3O_6$; — $Na_2(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE, *J.* 1869, 540). — $K(BO).C_4H_4O_6$. Durch Sättigen von Weinstein mit Borsäure (SOUBEIRAN; DUVE). Giebt beim Neutralisiren mit Potasche $K_2(BO).C_4H_3O_6$ (bei 120°) (DUVE). — $K_2(BO)_2.C_4H_2O_6$ (bei 120°). Aus $K_2.C_4H_4O_6$, Borsäure und Weingeist (DUVE). — $K_2(BO).C_4H_3O_6 + Na(BO).C_4H_4O_6$ (DUVE). Der officinelle Boraxweinstein (Tartarus boraxatus) wird durch Eindampfen einer mit Weinstein versetzten Boraxlösung erhalten. Derselbe ist augenscheinlich ein Gemenge. — $Ba(BO).C_4H_3O_6$ (bei 100°); $Ba(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE). — $Yt(C_4H_4O_6)_2(OH) + 3H_2O$ (?) (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 296). $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$ (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). — $Tl_2.C_4H_4O_6$; — $Tl.H.C_4H_4O_6$. Weniger leicht löslich als das neutrale Salz (KUHLMANN, *A.* 126, 77). — $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 3H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 202); hält $9H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128). — $Th_3(C_4H_4O_6)_4(OH)_4 + 5H_2O$ (?) (CLÈVE, *Bl.* 21, 122); — $Th_2.K_2(C_4H_4O_6)_3$ (CLÈVE). — $Sn.C_4H_4O_6$. In Wasser lösliche Krystalle (BOUQUET, *A.* 64, 278). — $Pb.C_4H_4O_6$. Aus Bleiacetat oder -nitrat und Weinsäure (BERZELIUS). — Krystallpulver; spec. Gew. = 3,871 (ROSE). — $Pb_2.C_4H_2O_6 + H_2O$. Beim Kochen der Lösung des Salzes $Pb.C_4H_4O_6$ in Ammoniak (ERDMANN, *A.* 21, 14). Entsteht auch bei 8—12stündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (HEINTZ, *J.* 1860, 261; FRISCH, *J.* 1866, 400). Verliert bei 130° das Krystallwasser (SCHIFF, *J.* 1862, 304). Völlig unlöslich in Wasser, Essigsäure, Ammoniaksalzen, leicht löslich in Kalilauge. — $Pb_3(C_4H_3O_6)_2$. Bei 3—4stündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (FRISCH).

$(NH_4)(AsO).C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$. *Bildung:* Durch Lösen von As_2O_3 in kochendem $NH_4.HC_4H_4O_6$ (MITSCHERLICH; WERTHER, *J. pr.* 32, 409). Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1859, 288). — $2[Sr(AsO)_2(C_4H_4O_6)_2] + NH_4.NO_3 + 12H_2O$. Große rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $(SbO)_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. Man fällt die Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Alkohol (BERZELIUS). — Körniger Niederschlag. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Geht bei 190° in $Sb(SbO).C_4H_2O_6$ über. — $Sb.(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6) + 3H_2O$. (?) Beim Abdampfen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure (PELIGOT, *A.* 64, 282). Rhombische, zerfließliche Krystalle. Geht bei 160° in $Sb(C_4H_3O_5)_2H$ über. (?) — Eine isomere (?) Verbindung entsteht beim Zerlegen des Antimonoxydbaryumsalzes durch H_2SO_4 (CLARKE, STALLO, *B.* 13, 1788). Die Lösung dieser Verbindung scheidet beim Erwärmen $Sb(OH)_3$ ab. — $NH_4(SbO).C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$. Rhombische Krystalle (DUMAS, PIRIA). Krystallisirt auch mit $2^1/_2H_2O$ (BERLIN, *A.* 64, 359). — $Na.(SbO).C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$ (DUMAS, PIRIA). — $K.(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O = KO.Sb(C_4H_4O_6) + {}^1/_2H_2O$ (CLARKE, STALLO). (Brechweinstein, Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus.) *Darstellung.* Man digerirt 4 Thle. arsenfreies Antimonoxyd (durch Fällen von $SbCl_3$ mit Wasser und Digeriren des Niederschlages mit Soda bereitet) mit 5 Thln. kalk- und eisenfreiem Weinstein und 50 Thln. Wasser. — Rhombische Oktaeder. Verliert bei 100° das Krystallwasser (LIEBIG, *A*, 26, 132) und geht bei 200—220° in $K.Sb.C_4H_2O_6$ über (DUMAS, PIRIA). Hierbei tritt keine Veränderung der Weinsäure ein. Das getrocknete Salz ist $\begin{matrix}CO_2K.C_2H_2O_2 \\ CO_2\end{matrix}\!\!>\!Sb$ (SCHIFF). Spec. Gew. = 2,607 (SCHIFF), = 2,588 (BUIGNET). Löslich in 19 Thln. Wasser bei 8,7°; in 12,6 Thln. bei 21°; in 8,2 Thln. bei 31°; in 5,5 Thln. in 50°; in 3,2 Thln. bei 75° (BRANDES). Unlöslich in Weingeist. — $K(SbO).C_4H_4O_6 + C_4H_6O_6 + 2^1/_2H_2O$ (KNAPP, *A.* 32, 76); — $K(SbO).C_4H_4O_6 + 3KH.C_4H_4O_6$ (KNAPP). — $2K(SbO).C_4H_4O_6 + Na.NO_3$ (MARTENSON, *J.* 1869, 539). — $Rb.(SbO).C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$ isomorph mit Brechweinstein (GRANDEAU, *J.* 1863, 184). — $Be_3Sb_2.(C_4H_2O_6)_3$ (TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 277). — $4Ca(SbO)_2.(C_4H_4O_6)_2 + Ca(NO_3)_2 + 6H_2O$ (MARIGNAC, *J.* 1859, 287). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ (KESSLER, *A.* 68, 334). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + Sr(NO_3)_2 + 12H_2O$ (KESSLER). Krystallisirt hexagonal (MARIGNAC). — $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2^1/_2H_2O$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN). — $Cd.(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 328). — $Pb.(SbO)(C_4H_4O_6) + 4H_2O$ (DUMAS, PIRIA). — $Bi_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (SCHNEIDER, *A.* 88, 260); — $Bi.K.C_4H_2O_6$ (bei 100°) (SCHWAB-

ZENBERG, *A.* 61, 244). Giebt beim Fällen mit Wasser ein basisches Salz, $BiK.C_4H_2O_6 + Bi(BiO).C_4H_2O_6$ (bei 200°) (FRISCH, *J.* 1866, 401).

$Cr_2(C_4H_4O_6)_2(OH)_2$ (SCHIFF, *A.* 124, 171); — $K(CrO).C_4H_4O_6 + 3^1/_2H_2O$ (MALAGUTI, *A.* 48, 244). — $Di_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). — $UrO.(C_4H_4O_6)$ (?) (RAMMELSBERG, *A.* 48, 236); — $(UrO_2).C_4H_4O_6 + 3H_2O$ (PELIGOT, *A.* 56, 231); — $K_2.(UrO_2)(C_4H_4O_6)_2$ (bei 200°) (FRISCH, *J.* 1866, 401). — $(SbO)_2(UrO_2).C_4H_4O_6 + 8H_2O$ (PELIGOT). — $Mn.K_2.(C_4H_4O_6)_2 + xH_2O$ (?) (SCHABUS, *J.* 1854, 396). — $(MnO.)K.(C_4H_4O_6) + 4H_2O$ (DESCAMPS, *Z.* 1870, 317). — $Fe.C_4H_4O_6$. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen, 0,877 Thle. Salz (DULK, *A.* 2, 62). *Darstellung:* MÉHU, *J.* 1873, 569. — $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$ (DULK). Verhalten: LUDWIG, *J.* 1861, 434. — $(FeO)_2.(NH_4)_2.(C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$ (?) (MÉHU). — $(FeO).K.C_4H_4O_6$ (bei 100°) (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 204). — $Fe.'''K.C_4H_2O_6$ (?) und andere Salze: WITTSTEIN, *Berz.*, *J.* 25, 336. — Der officinelle, zu Stahlbädern benutzte Eisenweinstein (Tartarus ferratus, Tartarus martiatus) wird durch Digeriren von Weinstein mit Eisenfeilspänen und Wasser bereitet. Er ist wahrscheinlich weinsaures Eisenoxydulkalium. — $Ni.K_2(C_4H_4O_6)_2$ (bei 100°) (FABIAN, *A.* 103, 248). — $Cu.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Durch Fällen von Kupferlösung mit neutralem weinsaurem Alkali (DUMAS, PIRIA). Hellgrünes Pulver, löslich in 310 Thln. kochenden und 1715 Thln. kalten Wassers (WERTHER, *A.* 52, 301). — Aus der Lösung des Salzes in Ammoniak scheidet sich die amorphe Verbindung $Cu.C_4H_4O_6 + 4NH_3$ ab. Diese Verbindung geht bei 110° in $Cu.C_4H_4O_6 + 2NH_3$ und bei 150° in $Cu.C_4H_4O_6$ über (SCHIFF, *A.* 123, 46). — $Cu_2.C_4H_2O_6 + Cu.Na_2.C_4H_2O_6 + 7H_2O$ (WERTHER). — Weinsaures Kupferoxydkali und Chlor: MILLON, *J.* 1862, 216. — $Ag.(SbO)C_4H_4O_6$ (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 90).

Weinsäuremethylester $C_6H_{10}O_6 = (CH_3)_2.C_4H_4O_6$. *Darstellung.* Ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Theile Weinsäure und Holzgeist wird mit HCl gesättigt, durch die nach 24 Stunden abgegossene Flüssigkeit trockne Luft geleitet und der Rückstand, unter stark vermindertem Druck, auf 100° erwärmt. Das Zurückbleibende wird noch zweimal in gleicher Weise mit Holzgeist und HCl behandelt und der gebildete Ester endlich im Vacuum fraktionirt. (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1176). — Krystallinisch. Bleibt sehr lange flüssig. Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Siedep.: 280°; 163° bei 23 mm. Spec. Gew. = 1,3403 bei 15° (im flüssigen Zustande). Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +1,83$ flüssig (*B.* 13, 1538).

Methylweinsäure $C_5H_8O_6 = CH_3.H.C_4H_4O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Weinsäure mit Holzgeist (GUERIN, *A.* 22, 248). — Säulen. — $K.CH_3.C_4H_4O_6$ (GUERIN; DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 83); — $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)_2$ (GUERIN; DUMAS, PELIGOT).

Aethylester $C_8H_{14}O_6 = (C_2H_5)_2.C_4H_4O_6$. *Darstellung.* Wie bei Methylester (ANSCHÜTZ, PICTET; vgl. LANDOLT, *A.* 189, 324). — Flüssig. Siedep.: 280°; 162° bei 19 mm (A., P.). Spec. Gew. = 1,2097 bei 14° (A., P.); 1,1989 bei 20° (L.). $[\alpha]_D = +7,47$ (A. P., *B.* 13, 1538). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters in absol. Alkohol entsteht äthylweinsaures Natrium und wenig einer Säure $C_4H_6O_5$(?) (PETRIEW, EGHIS *Ж.* 7, 150). Verhalten einer Benzollösung des Esters gegen Natrium: PERKIN, *A. Spl.* 5, 293.

Aethylweinsäure $C_2H_5.H.C_4H_4O_6$. *Darstellung:* Man lässt die Lösung von Weinsäure in gleich viel kochenden absoluten Alkohols in einer Retorte bei 60—70° auf $^2/_3$ verdunsten, verdünnt mit Wasser und läßt freiwillig krystallisiren (GUERIN). — Schiefe, rhombische, sehr zerfließliche Säulen. Schmelzp.: 90°. — $K.C_2H_5.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen, löslich in 0,94 Thln. Wasser von 23,5°. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Säulen, löslich in 2,63 Thln. Wasser von 23°; in 0,78 Thln. kochendem. Unlöslich in absol. Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (PETRIEW, EGHIS). — $Ag.\bar{A}$. (GUERIN).

Normalpropylester $C_{10}H_{18}O_6 = (C_3H_7)_2.C_4H_4O_6$. Flüssig. Siedep.: 303°; 181° bei 23 mm. Spec. Gew. = 1,1392 bei 17°. $[\alpha]_D = +12,09$ (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1538).

Isoamylweinsäure $C_5H_{11}.H.C_4H_4O_6$. *Bildung.* 150 Thle. Weinsäure und 88 Thle. Fuselöl werden einige Tage bei 130° digerirt (BREUNLIN, *A.* 91, 314; vgl. BALARD, *A.* 52, 314). — Warzen, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, sehr schwer in Wasser. $K.C_5H_{11}.C_4H_4O_6 + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Glycerinweinsäure $C_7H_{12}O_8 = C_3H_5(OH)_2.C_4H_4O_4(OH)O$. *Bildung.* Bei 40stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin auf 100° (DESPLATS, *J.* 1859, 500). — Einbasische Säure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich.

Glycerindiweinsäure $C_{11}H_{16}O_{13} = C_3H_5(OH).(C_4H_4O_4)_2(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin und einer gewissen Menge Wasser auf 100° (DESPLATS). — Zweibasische Säure.

Espiglycerindiweinsäure $C_{11}H_{14}O_{12} = C_3H_5(C_4H_4O_4)_2(OH)O_3$. *Bildung.* Aus Weinsäure und Glycerin bei 140° (D.). — Einbasisch.

Glycerintriweinsäure $C_{15}H_{22}O_{19} = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)_3(OH)_4O_2$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Glycerin und 20 Thln. Weinsäure bei 140° (D.). — Vierbasisch.

Erythritweinsäure $C_{12}H_{18}O_{14} = C_4H_6(OH)O_2(C_4H_4O_4)_2(OH)_3$. *Bildung.* Aus Erythrit $C_4H_{10}O_4$ und Weinsäure bei 100°. (BERTHELOT, *A. ch.* (3) 54, 84). — Dreibasische Säure. — $Ca_3(C_{12}H_{15}O_{14})_2 + 3H_2O$.

Quercitweinsäure $C_{22}H_{32}O_7$. *Bildung.* Aus Quercit und Weinsäure bei 120°. *Darstellung.* Wie bei Mannitweinsäure (BERTHELOT, Chim. org. 2, 220). — $Ca_2.C_{22}H_{28}O$ $+ 2H_2O$ (bei 110°).

Pinitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pinit mit Weinsäure auf 110—120° (BERTHELOT). — $Ca_3.C_{30}H_{30}O_{35}$ (bei 110°).

Mannitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen gleicher Theile Mannit und Weinsäure im offenen Gefäße auf 100—120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 330). Man behandelt das Produkt mit Wasser und $CaCO_3$ in der Kälte, filtrirt und fällt aus dem Filtrat durch Alkohol das Calciumsalz. — Die freie Säure zerfällt beim Kochen mit Wasser allmählich in Weinsäure und Mannit. Die Salze spalten sich beim Verseifen mit Aetzkalk in Weinsäure und Mannitan, resp. Mannit.

$C_{30}H_{30}O_{35}.Mg_3.4MgO + 30H_2O$. — $C_{30}H_{30}O_{35}.Ca_3 + 6H_2O$. Weißes Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dulcitweinsäure $C_{14}H_{20}O_{15}$. *Darstellung.* Wie Mannitweinsäure (BERTHELOT, *J.* 1857, 506). — $Ca(C_{14}H_{19}O_{15})_2 + 4H_2O$ (bei 110°).

Glukosediweinsäure $C_{14}H_{18}O_{15}$. *Bildung.* Aus Rohrzucker und Weinsäure (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 295). — $C_{14}H_{16}O_{15}.Ca + H_2O$.

Glukosetetraweinsäure $C_{22}H_{26}O_{25}$. *Vorkommen.* In den reifen Trauben (?) (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 78). — *Darstellung.* Durch 1—2tägiges Erhitzen gleicher Theile Glukose und Weinsäure auf 120°. — $C_{22}H_{22}O_{25}.Mg_2.2MgO + 5H_2O$ (bei 110°). — $C_{22}H_{22}O_{25}Ca_2.2H_2O$ (bei 110°). — $C_{22}H_{24}O_{25}.Pb$ (bei 110°).

Milchzuckerweinsäure. Unter nicht genau festgestellten Umständen erhielt BERTHELOT (*A. ch.* [3] 54, 82) 2 verschiedene Säuren. Dieselben entsprechen wohl nicht dem Milchzucker, sondern dessen Umwandlungsprodukten (Glukose oder Galaktose).

1) $C_{22}H_{36}O_{28}.Ca_3 + 4H_2O$ (bei 110°). — 2) $C_{17}H_{24}O_{19}.Ca + H_2O$ (bei 110°). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt.

Weinsaures Asparagin krystallisirt leicht (Unterschied von Linksweinsäure) (PASTEUR, *J.* 1853, 419).

Salpetersaure Weinsäure (Nitroweinsäure) $C_4H_4N_2O_{10} = C_2H_2(NO_3)_2(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Man löst pulverisirte Weinsäure in $4^1/_2$ Thln. rauchender Salpetersäure, schüttelt die Lösung mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und trocknet den kleisterigen Niederschlag auf porösen Platten. Zur Reinigung löst man die Säure in lauwarmem Wasser, erkältet sofort auf 0° und krystallisirt sie dann noch aus Aether um (DESSAIGNES, *A.* 82, 362; DEMOLE, *B.* 10, 1789) — Seidenartige, sehr unbeständige Krystalle. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon einige Grade über 0°, dabei CO_2 und NO entwickelnd und in Oxalsäure und Tartronsäure $C_3H_4O_5$ übergehend. Die Lösung der Nitroweinsäure in absolutem Alkohol ist beständiger. Beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. 0,925) entsteht Tartronsäure (DEMOLE). — Von Schwefelammonium wird Nitroweinsäure in Weinsäure übergeführt. — $NH_4.H.C_4H_2N_2O_{10}$. — $Ag_2.C_4H_2N_2O_{10} + H_2O$ (DESSAIGNES, *J.* 1857, 306).

Nitroweinsäureester $C_8H_{12}N_2O_{10} = (C_2H_5)_2.C_4H_2(NO_2)_2O_6$. *Bildung.* Durch Lösen von Weinsäureester in einem Gemisch von starker Salpetersäure und Vitriolöl und Fällen mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 45—46°. Spec. Gew. bei 15° (im flüssigen Zustande) = 1,2778. Wird von Alkalien (oder Schwefelammonium) in Salpetersäure, Weinsäure und Alkohol zerlegt.

Acetylweinsäureester $C_{10}H_{16}O_7 = (C_2H_5)_2.C_4H_3(C_2H_3O)O_6$. *Bildung.* Aus Weinsäureester und 1 Mol. Chloracetyl (PERKIN, *A. Spl.* 5, 283). — Oel, schwerer als Wasser und darin etwas löslich. Nicht unzersetzt flüchtig.

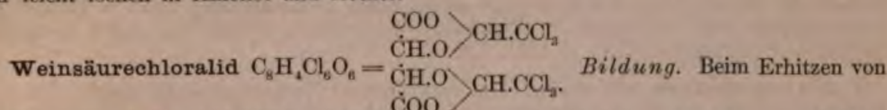
Diacetylweinsäure $C_8H_{10}O_8 = H_2.C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit (3 Thln.) Chloracetyl entsteht Diacetylweinsäureanhydrid $C_8H_8O_7$ (PILZ, *J.* 1861, 368; PERKIN, *A. Spl.* 5, 287). Dieses bildet prismatische Krystalle. Schmelzp.: 135° (PILZ), 126—127° (PERKIN), 125—129° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Zersetzt sich beim Sieden. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Etwas löslich in Benzol; die Lösung ist stark rechtsdrehend. Löst sich langsam in Wasser, dabei in Diacetylweinsäure übergehend. Diese bildet ein zerfließliches Gummi, das schon beim Kochen der wässrigen Lösung, rasch durch Erwärmen mit Kalilauge, in Essig-

säure und Weinsäure gespalten wird. — Die Salze sind äufserst leicht löslich (PERKIN). Die Lösungen der Säure und Salze sind linksdrehend.

$KH.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ca.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ba.C_8H_8O_8$ (bei 100°). Aeufserst leicht lösliche, zerfliefsliche Nadeln. — $Cu.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ag_2.C_8H_8O_8$.

Diacetylweinsäureester $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Weinsäureester und 2 Mol. Chloracetyl (WISLICENUS, *A.* 129, 187). — Trikline Prismen. Schmelzp.: 63,5°; 67° (PERKIN, *A. Spl.* 5, 285). Siedep.: 288,5° (corr.) bei 726,7 mm; 294—298° (PERKIN). Löst sich etwas in Wasser, sehr leicht in Aether und kochendem Alkohol. Wird nur durch andauerndes Kochen mit Wasser etwas zersetzt, selbst Kalilauge bewirkt erst nach mehrstündigem Kochen völlige Spaltung.

Succinylweinsäureester $C_{20}H_{30}O_{14} = (C_2H_5)_4.(C_4H_3O_6)_2(C_4H_4O_2)$. *Bildung.* Aus 2 Mol. Succinylchlorid und 1 Mol. Weinsäureester (PERKIN). — Nicht flüchtiges Oel. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Weinsäurechloralid $C_8H_4Cl_6O_6 =$  *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure mit Chloralanhydrid auf 150° (WALLACH, *A.* 193, 46). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether. Nicht destillirbar.

Weinsäureamid $C_4H_8N_2O_4 = C_4H_4O_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Weinsäureester und Ammoniak (DEMONDESIR). — *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Weinsäureester bis zur Sättigung ein (GROTE, *A.* 130, 202). — Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 416). Rechtsdrehend. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Hg.C_4H_6N_2O_4$ (?). Krystallinische Krusten, unlöslich in Wasser (G.). — Verbindet sich mit dem Amid der (aktiven) Aepfelsäure zu einer gut krystallisirten Verbindung, die sich in 5,5 Thln. Wasser von 20° löst (PASTEUR).

Tartraminsäure $C_4H_7NO_5 = NH_2.C_4H_4O_4.OH$. *Bildung.* Beim Verdunsten eines Gemenges von Weinsäureester und wässrigem Ammoniak (GROTE). Man erhält hierbei weiche Efflorescenzen von weinsaurem Ammoniak und harte Krusten von tartraminsaurem Ammoniak, die man mechanisch trennt. — Die freie Säure ist ein Syrup.

$Ca(C_4H_6NO_5)_2 + 6H_2O$. Grofse tetraëdrische Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_5)_2 + 8H_2O$. — $Pb_3(C_4H_4NO_5)_2$.

DEMONDESIR will durch kurze Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureester feste Tartraminsäure erhalten haben, deren Krystalle nach PASTEUR (*J.* 1853, 416) rhombisch sind. Analysen sind nicht mitgetheilt; vielleicht ist DEMONDESIR's Körper Tartraminsäureester.

Metaweinsäure $C_4H_6O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Weinsäure (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/8, 508; vergl. ERDMANN, *A.* 21, 9). — Glas- oder gummiartig, zerfliefslich. Leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung giebt beim Verdunsten im Exsiccator Krystalle von Weinsäure. Zweibasisch. Die Salze gehen beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Tartrate über.

$NH_4.H.C_4H_4O_6$. Blätter, leichter in Wasser löslich als Ammoniumditartrat. Fällt nicht Kalksalze. — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Körnig-krystallinisch.

Anhydride der Weinsäure. a. **Ditartrylsäure** (Tartralsäure) $C_8H_{10}O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 140—150°. $2C_4H_6O_6 = C_8H_{10}O_{11} + H_2O$. (FRÉMY, *A.* 29, 144; 78, 308; — LAURENT, GERHARDT; SCHIFF, *A.* 125, 129). Bei eintägigem Erhitzen von Metaweinsäure mit Tartrelsäure auf 160—170° (SCHIFF). — Amorph, äufserst zerfliefslich. Löslich in Alkohol, nicht in Aether. Geht mit Wasser in Berührung in Weinsäure über. Zweibasische Säure. Man erhält die Salze durch Versetzen der Säure mit Acetaten und Fällen mit Alkohol oder auch durch Zusammenschmelzen von Tartraten mit Tartrelsäure. Die Salze sind amorph, meist harzig; sie gehen bei 150—160° in saure metaweinsaure, beim Erhitzen mit Wasser in saure weinsaure Salze über.

Salze: SCHIFF. — Die Alkalisalze werden durch Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_8O_{11}$. Schwerlöslich. — $Pb.C_8H_8O_{11}$. Unlösliches Pulver. — $Cu.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_8O_{11}$ (SCHIFF). Aus Weinsäureester und Tartrelsäure bei 120°. — Fettähnlich. Löslich in Weingeist, Aether und Wasser. Die wässrige Lösung geht schon bei mittlerer Temperatur allmählich in Aethylweinsäure über.

b. **Tartrelsäure** (lösliches Weinsäureanhydrid) $C_4H_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 180° (FRÉMY; SCHIFF). — *Darstellung.* Man erhitzt Weinsäure

über freiem Feuer rasch, bis sie sich (in 6 Minuten) verdickt und zu einem Schwamme aufgebläht hat (GERHARDT, LAURENT).

Zerfliefsliche Krystalle. Löslich in Weingeist. Geht beim Kochen mit Wasser rasch in Ditartrylsäure und dann in Weinsäure über. Mit Alkalien in Berührung geht die Säure sofort in Ditartrylsäure über. — Einbasische Säure. Die Salze werden aus der Säure durch Versetzen mit Acetaten und Fällen mit Alkohol erhalten. Die in Wasser löslichen Salze gehen beim Lösen in Wasser in Ditartrylsäuresalze über, die unlöslichen (Ca-, Ba-, Cu-) Salze gehen dabei sofort in Metaweinsäuresalze über.

Salze: SCHIFF. — $Ca(C_4H_3O_5)_2$. — $Ba(C_4H_3O_5)_2$. — $Pb(C_4H_3O_5)_2$. — $Cu.(C_4H_3O_5)_2$.

c. **Unlösliches Weinsäureanhydrid** $C_4H_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 180°, bis sie unschmelzbar wird. Oder: man erhitzt 15—20 g Weinsäure in einer Schale auf freiem Feuer, bis sie nach 4—5 Minuten aufgebläht erscheint, und erhitzt dann einige Augenblicke auf 150° (FRÉMY). — Pulver, unlöslich in Alkohol und Aether. In Wasser löst es sich anfangs nicht, rasch in kochendem, dabei in Tartrelsäure, Ditartrylsäure und schliefslich in Weinsäure übergehend. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 439.

2. **Linksweinsäure.** *Bildung.* Das traubensaure Natronammoniak spaltet sich beim Krystallisiren in das Doppelsalz der Rechts- und Linksweinsäure, die man mechanisch trennt. Jede Art von Krystallen wird für sich in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (PASTEUR, *A. ch.* [3] 28, 56).

Die Linksweinsäure gleicht völlig der Rechtsweinsäure. Sie hat dasselbe specifische Gewicht, dieselbe Löslichkeit und Krystallform, nur erscheinen die Krystalle der Linksweinsäure wie das Spiegelbild jener der Rechtsweinsäure. Die Linksweinsäure ist entgegengesetzt pyroelektrisch und dreht, in Wasser gelöst, die Polarisationsebene des Lichtes genau so viel nach links, wie eine gleichstarke Lösung der Rechtsweinsäure nach rechts. Mischt man concentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Linksweinsäure, so scheidet sich, unter Wärmeentwickelung, Traubensäure ab.

Die linksweinsauren Salze haben die gleiche Zusammensetzung (Wassergehalt), verhalten sich völlig wie die Salze der Rechtsweinsäure und zeigen nur entgegengesetzte Hemiëdrie, Pyroelektricität und Rotation. Eine übersättigte Lösung von linksweinsaurem Natronammoniak krystallisirt nicht bei Berührung mit einem Krystall des rechtsweinsauren Salzes (GERNEZ, *J.* 1866, 400). Das saure Ammoniaksalz der Linksweinsäure verbindet sich nicht mit dem sauren Ammoniaksalz der (aktiven) Aepfelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 418). Linksweinsäure giebt mit Asparagin keine krystallisirte Verbindung. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man überhaupt beim Verhalten der beiden Weinsäuren gegen optisch-aktive Substanzen. So ist das Cinchoninsalz der Rechtsweinsäure $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_6 + 4H_2O$ zusammengesetzt und leicht löslich in absolutem Alkohol. Das entsprechende Salz der Linksweinsäure ist $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$ und als löslich 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR).

Linksweinsäureamid $C_4H_4O_2(NH_2)_2$ verbindet sich mit dem Amid der aktiven Aepfelsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich in weniger 3 Thln. kalten Wassers löst.

3. **Traubensäure** $C_4H_6O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* Zuweilen im Traubensaft. Wird in Weinsäurefabriken häufig als Nebenprodukt erhalten. Beim Umkrystallisiren des rohen Weinsteins aus Wasser bleibt das löslichere saure, traubensaure Kalium in der Mutterlauge. Wird diese, in bekannter Weise, (mit $CaCO_3$ und $CaCl_2$) auf Weinsäure verarbeitet, so erhält man grofse durchsichtige Weinsäurekrystalle, durchsetzt mit milchweifsen Nadeln von Traubensäure. Da Weinsäure beim Behandeln mit Säuren, ja selbst durch Wasser, in Traubensäure übergeführt werden kann, so ist wohl anzunehmen, dass die Traubensäure erst beim Verarbeiten der Weinsäure in den Fabriken gebildet wird und selten im Traubensafte enthalten ist (JUNGFLEISCH, *Bl.* 21, 146). Bei Gegenwart von Thonerde erfolgt die Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure bedeutend leichter (JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 191). — *Bildung.* Die Traubensäure entsteht beim Erhitzen von rechts- oder linksweinsaurem Cinchonin auf 170° oder beim Erhitzen von Weinsäureester (PASTEUR, *J.* 1853, 422); bei mehrtägigem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463) oder mit Wasser (DESSAIGNES, *Bl.* 1863, 356). Auf diese Weise gehen nur einige Procente Weinsäure in Traubensäure über; erhitzt man 30 Stunden lang je 30 g Weinsäure mit 3—4 ccm Wasser auf 175°, so geht fast alle Weinsäure in Traubensäure über (JUNGFLEISCH, *Bl.* 18, 203). — Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Dulcit, Mannit, Schleimsäure (Milchzucker) (CARLET, *J.* 1860, 249; 1861, 367), Rohrzucker, Levulose, Gummi (HORNEMANN, *J.* 1863, 381), Inulin (KILIANI, *A.* 205, 165) mit Salpetersäure. Schleimsäure, Levulose und Inulin geben nur Traubensäure, die anderen Zucker-

arten liefern daneben Weinsäure. — Bei der Oxydation von Fumarsäure $C_4H_4O_4$ mit Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 13, 2150; vrgl. TANATAR, *B.* 12, 2293). — Beim Behandeln von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben inaktiver Weinsäure (PASTEUR, *A. Spl.* 2, 242; JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 198; vrgl. KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 376; PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130). — Beim Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure. $C_2H_2O_2 + 2CNH + 2HCl + 4H_2O = C_4H_6O_6 + 2NH_4Cl$ (STRECKER, *Z.* 1868, 216). Nach SCHÖYEN (*A.* 132, 168) entsteht beim Behandeln von blausaurem Glyoxal mit Alkalien eine zerfliefsliche Säure, die isomer mit Weinsäure ist, deren saures Kaliumsalz sich aber leicht in Wasser löst; vrgl. STAEDEL, *B.* 11, 1752. — Desoxalsäure $C_5H_6O_8$ zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Traubensäure. $C_5H_6O_8 = CO_2 + C_4H_6O_6$ (LÖWIG). Die gebildete Säure entspricht ganz der natürlichen Säure, krystallisirt ebenfalls triklin und unterscheidet sich nur in den Winkelverhältnissen (KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 157).

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure sehr auffallend durch den Krystallwassergehalt und die trikline Krystallform. Sie ist in Wasser weniger löslich als Weinsäure: 1 Thl. der krystallisirten Säure löst sich in 4,84 Thln. Wasser von 20° (HORNEMANN, *J. pr.* 89, 299); in 48 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,809) (WALCHNER). Traubensäure fällt die Lösungen der Kalksalze, selbst Gypswasser (Weinsäure nicht). Traubensaures Calcium löst sich nicht in Essigsäure; es löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak sogleich wieder gefällt. (Unterschied von Weinsäure). Es löst sich in Natronlauge und wird daraus beim Kochen gefällt. Traubensäure und traubensaure Salze sind optisch inaktiv. Beim Krystallisiren von traubensaurem Natronammoniak tritt aber Spaltung in links- und rechtsweinsaures Salz ein. Die Krystalle zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie. Aus einer übersättigten Lösung dieses Salzes kann durch einen Krystall von rechts- oder linksweinsaurem Salz rechts- oder linksweinsaures Natronammoniak abgeschieden werden (GERNEZ, *Z.* 1866, 754). — Bringt man in eine, mit Spuren von Phosphaten vermischte, Lösung von saurem traubensaurem Ammoniak einige Sporen von Penicillium glaucum, so verschwindet die Rechtsweinsäure, und es bleibt nur Linksweinsäure in der Lösung (PASTEUR, *J.* 1860, 250). — Aus einer Lösung von traubensaurem Chinicin krystallisirt zuerst rechtsweinsaures Chinicin; aus traubensaurem Cinchonicin krystallisirt zuerst linksweinsaures Salz. — Das Verhalten der Traubensäure in der Hitze und gegen Reagenzien stimmt mit jenem der Weinsäure völlig überein.

Salze: FRESENIUS, *A.* 41, 1. Krystallform derselben: PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 3, 129. $(NH_4)_2.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen; — $(NH_4)H.C_4H_4O_6$. Monokline Krystalle, löslich in 100 Thln. Wasser von 20°. — $Na_2.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen, löslich in 2,63 Thln. Wasser von 25°; — $NaH.C_4H_4O_6 + H_2O$. Monokline Krystalle, löslich in 11,3 Thln. Wasser von 19°. — $K_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (LANG, *J.* 1862, 305); krystallisirt nach PASTEUR (*A. ch.* [3] 24, 453) rhombisch. 1 Thl. löst sich in 0,97 Thln. Wasser von 25°. — $KH.C_4H_4O_6$ Leichter löslich als Weinstein. 1 Thl. löst sich in 180 Thln. Wasser von 19°; in 139 Thln. von 25°; in 14,3 Thln. von 100°. — $Na.K.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ Rhombische Tafeln und Säulen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,11 Thln. Wasser von 6° (FRESENIUS, *A.* 53, 230). Nach DELFFS (*J.* 1850, 380) sind die Krystalle triklin. — $Mg.C_4H_4O_6 + 5H_2O$. Löslich in 120 Thln. Wasser von 19°. — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ Krystallpulver oder kleine Nadeln. — $Sr.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. — $Ba.C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 2000 Thln. kochenden Wassers. — $Cd.C_4H_4O_6$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — Talliumsalz: KUHLMAN, PROVOSTAYE, *A.* 126, 77 und 79. — $Pb.C_4H_4O_6$ (bei 100°) (BERZELIUS); — $Pb_2.C_4H_2O_6$ (KRUG, *J.* 1861, 367). — $(AsO)(NH_4).C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$. Löslich in 10,62 Thln. Wasser von 15° (WERTHER, *A.* 52, 307); — $(AsO).Na.C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. Löslich in 14,59 Thln. Wasser von 19°. — $(AsO).K.C_4H_4O_6 + 1^1/_2H_2O$. Löslich in 7,96 Thln. Wasser von 16° (WERTHER). — $(SbO).K.C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$ (LIEBIG, *A.* 26, 159). $Mn.C_4H_4O_6 + H_2O$. — Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ni.C_4H_4O_6 + 5H_2O$. — $Cu.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. — $Cu.Na_2.C_4H_2O_6 + 4H_2O$ (WERTHER). — $Ag_2.C_4H_4O_6$. Krystallschuppen, weniger löslich in Wasser als weinsaures Silber (LIEBIG, REDTENBACHER, *A* 38, 133).

Methylester $(CH_3)_2.C_4H_4O_6$. *Darstellung.* Wie Weinsäuremethylester (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Siedep.: 282°. Inaktiv.

Methyltraubensäure $CH_3.H.C_4H_4O_6$ (GUÉRIN, *A.* 22, 252). Krystallisirt in Säulen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.CH_3.C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$. — $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_6$ (DEMONDSIR, *J.* 1851, 515).

Aethyltraubensäure $C_2H_5.H.C_4H_4O_6$ (GUÉRIN). Schiefe rhombische Säulen. Zerfliefslich. — $K.C_2H_5.C_4H_4O_6 + H_2O$. — $Ba(C_2H_5.C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. — $Ag.C_2H_5.C_4H_4O_6$.

Nitrotraubensäure $C_4H_4(NO_3)_2O_6$ (DESSAIGNES, *J.* 1857, 306). Feine Prismen, unzersetzt löslich in absolutem Alkohol. Wird von Schwefelammonium in Traubensäure übergeführt.

Diacetyltraubensäureanhydrid $C_8H_8O_7 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Traubensäure und Chloracetyl (PERKIN, *A. Spl.* 5, 289). — Krystalle. Schmelzp.: 126° (P.); 122—123° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Inaktiv. Geht durch Wasser in Diacetyltraubensäure über, die sich ganz wie Diacetylweinsäure verhält.

Acetyltraubensäureester $C_{10}H_{16}O_7 = (C_2H_5)_2.C_4H_3(C_2H_3O)O_6$. *Bildung.* Aus Traubensäureester und 1 Mol. Chloracetyl (PERKIN). — Oelig.

Diacetyltraubensäureester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2.C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Aus Traubensäureester und 2 Mol. Chloracetyl (PERKIN). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 50,5°. Siedet bei 298° unter schwacher Zersetzung.

4. **Inaktive Weinsäure** (Mesoweinsäure) $C_4H_6O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170°, neben Traubensäure (PASTEUR, *J.* 1853, 423). Löst man das Produkt in Wasser, so wird durch $CaCl_2$ sofort traubensaurer Kalk gefällt, das Filtrat giebt nach 24 Stunden eine neue Fällung von inaktivem weinsaurem Kalk. — Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit Wasser oder Salzsäure entstehen wenig Traubensäure und inaktive Weinsäure (DESSAIGNES, *Bl. p.* [1863] 5, 356). Leichter erhält man die inaktive Weinsäure durch 2tägiges Erhitzen von je 30 g Weinsäure (auch Traubensäure) mit 4 ccm Wasser auf 165°. Der Röhreninhalt giebt beim Verdunsten zunächst Krystalle von Traubensäure. Den Rest verwandelt man in das saure Kaliumsalz: Weinstein und Kaliumditartrat scheiden sich aus, während das sehr leicht lösliche saure Kaliumsalz der inaktiven Säure gelöst bleibt (JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 101). — Inaktive Weinsäure entsteht ferner bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{12}O_6$ (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 245) oder von Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ (PRZIBYTEK, *Ж* 12, 209) mit verdünnter Salpetersäure; beim Zerlegen von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben Traubensäure) (s. d.). — Bei der Oxydation von Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ durch verdünnte, kalte Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 14, 713; vrgl. TANATAR, *B.* 13, 1383). — Die Säure aus Erythrit liefert ganz andere Salze wie die Säure aus Maleïnsäure, Dibrombernsteinsäure u. s. w. und dürfte daher mit dieser nicht identisch sein.

Die inaktive Weinsäure gleicht sehr der Traubensäure. Wie diese hält sie 1 Mol. Krystallwasser; löst sich in 0,8 Thln. Wasser von 15°, schmilzt bei 140°. Sie krystallisirt in rektangulären Tafeln. Sie fällt nicht Gypslösung. Das saure Ammoniak- und Kaliumsalz sind in Wasser viel löslicher als jene Salze der Wein- oder Traubensäure. Ihr Natronammoniaksalz kann nicht in rechts- und linksweinsaures Salz gespalten werden. Erhitzt man inaktive Weinsäure auf 200°, bis 1/3 der Säure zersetzt ist, so hält der Rückstand Traubensäure (DESSAIGNES, *A.*, 136, 212); dasselbe geschieht, wenn man die Säure mit wenig Wasser auf 175° erhitzt (JUNGFLEISCH).

Salze: DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 246. — TANATAR. — Das saure und das neutrale Kaliumsalz sind amorph und in Wasser sehr leicht löslich (T.). — $K.C_4H_5O_6$. Kleine Nadeln (PRZIBYTEK). — $Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Wird eine salzsaure Lösung des Salzes mit soviel NH_3 versetzt, dass keine Fällung entsteht, so scheiden sich nach 12—15 Stunden charakteristische, würfelförmige, kleine Krystalle aus. 1 Thl. des Salzes löst sich in 600 Thln. siedenden Wassers (KEKULÉ, ANSCHÜTZ). Unlöslich in Essigsäure. — Hält $8H_2O$; löst sich leicht in Essigsäure und krystallisirt daraus in Blättchen (PRZIBYTEK). — $Ba.C_4H_4O_6$ (bei 100°). Rhombische Prismen, leicht löslich in heißem Wasser (T.). — $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (bei 110°). Rhombische Prismen, sehr wenig löslich in Wasser (T.), — $Cd.C_4H_4O_6$ (bei 120°). Rhombische Prismen (T.). — $Pb.C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Ist wasserfrei (PRZIBYTEK). — $Ag_2.C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Amorpher Niederschlag.

Diacetylweinsäure-Aethylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_2.(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Acetylchlorid (TANATAR). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 48°. Läſst sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen.

3. Säuren $C_5H_8O_6$.

1. **Itaweinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chloritamalsäure mit überschüssigem Aetzkalk (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450; WILM, *A.* 141, 31); beim Erwärmen von Itadibrombrenzweinsäure mit Silberoxyd (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 346).

Glasige, amorphe Masse, zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Itabrenztraubensäure $C_4H_6O_3$.

$Ca.C_5H_6O_6 + 1/2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_5H_6O_6$ (bei 110°). Löslich in Wasser. — $Pb.C_5H_6O_6 + H_2O$. Monokline Tafeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_5H_6O_6$. Reichlich löslich in Wasser.

2. **Citraweinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ mit Baryt (CARIUS, *A.* 129, 164). Beim Erhitzen von Oxycitrakonsäure $C_5H_6O_5$ für sich

oder mit Wasser auf 120°, ebenso aus oxycitrakonsauren Salzen und Wasser bei 120° (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 432). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Chlorcitramalsäure mit 10 Thln. Wasser 12 Stunden lang auf 110—120° (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 88).

Amorph, zerfließlich. Wird bei längerem Stehen krystallinisch. Die sauren Alkalisalze sind amorph.

$Ba.C_5H_6O_6$ (bei 100°). Körnig-krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung amorph aus. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_6$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, der beim Kochen körnig wird. — $Pb_2.C_5H_4O_6 + H_2O$. — Das Silbersalz löst sich reichlich und unzersetzt in kochendem Wasser. Seine Lösung in NH_3 scheidet aber beim Kochen Silber ab.

4. Säuren $C_6H_{10}O_6$.

1. **Adipoweinsäure.** *Bildung.* Aus Dibromadipinsäure und Wasser bei 150° (GAL, GAY-LUSSAC, *Z.* 1870, 410). — Klinorhombische Blätter. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether; viel leichter in siedendem als in kaltem Wasser. Optisch-inaktiv. Das saure Kaliumsalz ist schwer löslich.

2. **Dioxyadipinsäure.** *Bildung.* Aus Dibromadipinsäure (aus Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$) und Silberoxyd (LIMPRICHT, *A.* 165, 267). — Syrup, löslich in Weingeist und Aether. — $Ba.C_6H_8O_6 + 4H_2O$ (bei 100°). Zerfließliches Krystallpulver.

3. **Dioxypropylmalonsäure** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Dibrompropylmalonsäure $C_3H_5Br_2.CH(CO_2H)_2$ (aus Allylmalonsäure und Brom bereitet) mit Baryt (HJELT, *B.* 14, 144). — Geht beim Abdampfen der wässrigen Lösung zum Theil in das Anhydrid (Lakton) $C_6H_8O_5$ über, welches aber beim Erwärmen mit Baryt wieder Salze der Säure liefert. — $Ba.C_6H_8O_6$. — $Ag_2.C_6H_8O_6$.

4. **Dimethylweinsäure** $\begin{matrix} CH_3.C(OH).CO_2H \\ CH_3.\dot{C}(OH).CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zink auf Brenztraubensäure, neben Milchsäure. $2C_3H_4O_3 + H_2 = C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, *A.* 188, 315). — *Darstellung.* Eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure wird auf granulirtes Zink und nach je 24 Stunden auf frisches Zink gegossen, so lange sich noch Salze abscheiden. Letztere werden mit Wasser behandelt, wodurch milchsaures Zink in Lösung geht, das dimethylweinsaure Salz aber ungelöst bleibt. — Syrup. — $K_2.C_6H_8O_6$. Lange Nadeln. $K.H.C_6H_8O_6$. Kleine sechsseitige Tafeln oder Krusten. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_6H_8O_6 + 3^1/_2H_2O$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich. — Das charakteristische Calciumsalz ist ein fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

5. **Diglykoläthylensäure** $(COOH).CH_2.O.C_2H_4.O.CH_2(CO_2H)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Triäthylenglykol $C_6H_{14}O_4$ mit Salpetersäure (WÜRTZ, *J.* 1863, 363). — Syrup, erstarrt im Vacuum krystallinisch. Zweibasisch-zweiatomige Säure. — $KH.C_6H_8O_6$. Blätter, in Wasser ziemlich löslich. — $Ca.C_6H_8O_6 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.C_6H_8O_6$. Krystallinisches Pulver.

6. **Laktonsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker (BARTH, HLASIWETZ, *A.* 122, 96) oder Arabinose (KILIANI, *B.* 13, 2307) mit Brom. — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Milchzucker in 7—8 Thln. Wasser mit 2 Thln. Brom, entfernt nach 24—30 Stunden das gelöste Brom durch Erwärmen, und dann die Bromwasserstoffsäure durch Ag_2O, in der Kälte. Das durch H_2S entsilberte Filtrat kocht man mit $CdCO_3$. Die mit Thierkohle entfärbte Lösung liefert Krystallkrumen von laktonsaurem Cadmium, welche man durch H_2S zerlegt (KILIANI, *B.* 13, 2307).

Krystallinisch, zerfließlich. Löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. Reducirt alkalische Kupfer- und Silberlösung. Schmilzt bei 100°. Dreht die Polarisationsebene schwach nach links. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure. Einbasisch-zweiatomige Säure. — $NH_4.C_6H_9O_6 + H_2O$. Große monokline Krystalle. — $Na.C_6H_9O_6 + 3H_2O$. Hält bei 100° noch $1H_2O$. — $Ca(C_6H_9O_6)_2 + 7H_2O$. Monokline Tafeln (KILIANI, *B.* 14, 651). Eine lauwarme, wässrige Lösung des Salzes löst Kalkmilch. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich das Salz $Ca.C_6H_8O_6$ fast vollständig aus. Ebenso entsteht aus $Ca(C_6H_9O_6)_2$ und Barytwasser, schon in der Kälte, das Salz $Ba.C_6H_8O_6$ (HLASIWETZ, *A.* 158, 259). — $Cd.(C_6H_9O_6)_2$. Krystallisirt aus concentrirter, heißer Lösung in kleinen, monoklinen Nadeln mit $3H_2O$. Bei freiwilligem Verdunsten schießen monokline Krystallbüschel mit $6H_2O$ an. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_6H_9O_6)_2 + 4PbO + H_2O$ (?). Durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

7. **Säure aus Glycerinsäure.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Gly-

cerinsäure. Ist in den zuletzt übergehenden Antheilen enthalten (BÖTTINGER, *A.* 196, 102). — Brauner Syrup. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Löslich in Aether. — $Ba.C_6H_8O_6$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

8. **Säure** $C_6H_9ClO_6$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von **überschüssigem** Unterchlorigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod in der Wärme (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 508). — Giebt beim Kochen mit Baryt Chlorbaryum und eine syrupartige Säure $C_6H_{10}O_7$. — Bei der Einwirkung von Cl_2O auf Essigsäureanhydrid und Jod scheint anfangs auch eine Säure $C_6H_9JO_6$ zu entstehen (SCHUETZENBERGER).

5. **Chinasäure** $C_7H_{12}O_6 = C_6H_7(OH)_4.CO_2H$. *Vorkommen.* In den ächten Chinarinden, an Kalk gebunden; in der China nova (HLASIWETZ, *A.* 79, 144); im Heidelbeerkraute (ZWENGER, *A.* 115, 108); in den Kaffeebohnen (ZWENGER, SIEBERT, *A. Spl.* 1, 77); im Wiesenheu (zu 0,6%) (LOEW, *J. pr.* [2] 19, 310). — *Darstellung.* Man macerirt Chinarinden 2—3 Tage lang mit kaltem Wasser, fällt die Lösung mit Kalk und verdampft sie zum Syrup (BAUP, *A.* 6, 7). Das Calciumsalz wird umkrystallisirt und dann mit Oxalsäure (HESSE, *A.* 110, 334) oder mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 260) zerlegt. — Man kocht frisches Heidelbeerkraut mit Wasser und Kalk aus, filtrirt und fällt das eingedampfte Filtrat mit genügend Alkohol. Das gefällte chinasaure Calcium wird in Wasser gelöst, mit etwas Bleizucker und Essigsäure gefällt und das Filtrat mit H_2S behandelt. Beim Eindampfen krystallisirt nun ein reineres chinasaures Calcium (ZWENGER).

Monokline Prismen (KNOP, *A.* 119, 327). Schmelzp.: 161,6° (cor.) (HESSE, *A.* 114, 292). Spec. Gew. = 1,637 (HENRY, PLISSON, *Berz. Jahresb.* 10, 186). Löslich in 2,5 Thln. Wasser von 9° (HENRY, PLISSON), viel weniger in starkem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung ist links drehend: $\alpha j = -43,9°$ (HESSE, *A.* 176, 124). Geht bei 220—250° in Chinid $C_7H_{10}O_5$ über. Liefert bei der trocknen Destillation: Phenol, Benzoësäure, Salicylaldehyd und Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim Kochen mit Wasser und PbO_2 entsteht Hydrochinon (HESSE) und beim Destilliren mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon. Durch Eintropfen von Brom in wässrige Chinasäurelösung werden Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (HESSE) und eine bromhaltige Säure (HESSE, *A.* 200, 237) gebildet. Beim Behandeln von Chinasäure mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform. Beim Schmelzen von Chinasäure mit Kali (GRAEBE, *A.* 138, 203) oder mit Natron (HESSE, *A.* 200, 239) wird Protokatechusäure gebildet. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140—150° zerlegt unter Abscheidung von Hydrochinon und Oxybenzoësäure (HESSE). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° entstehen Protokatechusäure und viel Benzoësäure (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* 193, 197). $2C_7H_{12}O_6 = C_7H_6O_4 + C_7H_6O_2 + 6H_2O$. — Wird von conc. Jodwasserstoffsäure leicht zu Benzoësäure reducirt (LAUTEMANN, *A.* 125, 9). $C_7H_{12}O_6 + 2HJ = C_7H_6O_2 + J_2 + 4H_2O$. (Vielleicht erklärt sich aus dieser Reducirbarkeit der Chinasäure das Auftreten von Hippursäure im Harne der Herbivoren, da im Heu Chinasäure vorkommt.) — Beim Erhitzen von Chinasäure mit Vitriolöl entstehen CO und Hydrochinondisulfonsäure. — PCl_5 liefert m-Chlorbenzoylchlorid (GRAEBE, *A.* 138, 200). $C_7H_{12}O_6 + 5PCl_5 = C_7H_4ClO.Cl + 5POCl_3 + 8HCl$.

Salze: BAUP; HESSE, *A.* 110, 336; CLEMM, *A.* 110, 348. — $Na.C_7H_{11}O_6 + 2H_2O$. Grofse rhombische Krystalle (C.). Löslich in ½ Thl. Wasser von 15° (B.). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Warzen (C.). — $Ca\bar{A}_2 + 10H_2O$. Rhombische Blättchen. Löslich in 6 Thln. Wasser bei 16°. Unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in wässrigem Alkohol. Liefert bei der trocknen Destillation etwas Brenzkatechin (ZWENGER, SIEBERT). — Doppelsalz mit Calciumacetat $C_2H_3O_2.Ca.C_7H_{11}O_6 + H_2O$. Blumenkohlartige Masse. Zersetzt sich nicht beim Umkrystallisiren (GUNDELACH, *B.* 9, 852). — $Sr\bar{A}_2 + 10H_2O$. Aehnelt ganz dem Calciumsalz; krystallisirt mit $15H_2O$ in Nadeln (C.). — $Ba\bar{A}_2 + 6H_2O$. Dodekaëder (B.); krystallinische Masse (C.). — $Zn\bar{A}_2$. Krusten (C.; ZWENGER, SIEBERT). — $Cd\bar{A}_2$. Löslich in 230 Thln. kaltem Wasser (C.). — $Pb\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (B.); — $Pb_2.C_7H_8O_6$. Wird durch Fällen des neutralen Salzes mit NH_3 erhalten (WOSKRESENSKY; BAUP). — $Mn\bar{A}_2$. Krusten; löslich in 200 Thln. kalten Wassers (C.). — $Fe(C_7H_{10}O_6.C_7H_{11}O_6)$. Chromoxydfarbene, mikroskopische Blättchen (HESSE, *A.* 114, 293). — $Co\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallisirt schwer in kleinen rothen Warzen (C.). — $Ni\bar{A}_2 + 5H_2O$ (C.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blassblaue, breite Nadeln. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (B.). — $Cu.C_7H_{10}O_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen des neutralen Salzes mit etwas Barytwasser (LIEBIG, *A.* 6, 17); durch Versetzen von chinasaurem Calcium mit Kupferacetat (B.). — Sehr kleine, grüne, glänzende Krystalle. Löslich in 1150—1200 Thln. Wasser von 18° (B.). — $Ag\bar{A}$. Warzen.

Aethylester $C_9H_{16}O_6 = C_2H_5.C_7H_{11}O_6$. *Darstellung.* Aus dem Sibersalz mit Aethyljodid (HESSE). —

Zähflüssige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Schmeckt sehr bitter.

Tetracetylchinasäureäthylester $C_{17}H_{24}O_{10} = C_7H_7(C_2H_3O)_4O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Kochen von Chinasäureester mit Essigsäureanhydrid (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* 193, 194). — Blättchen (aus siedendem Wasser); rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 135°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol oder Aether. Zersetzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser.

Chinid $C_7H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure auf 220—250° (HESSE, *A.* 110, 335). Das Produkt wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt.
Salmiakähnliche Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in verdünntem Alkohol. Reagirt sauer. Geht, mit Basen in Berührung, in Chinasäure über.

Tetracetylchinid $C_{15}H_{18}O_9 = C_7H_6(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid auf 170° (HESSE, *A.* 200, 233). — Körnige Krystalle. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem; etwas löslich in heifsem Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser, rascher beim Behandeln mit Kalk, in Essigsäure und Chinasäure.

6. Suberoweinsäure $C_8H_{14}O_6$. *Bildung.* Aus Dibromkorksäure $C_8H_{12}Br_2O_4$ und Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 251). — Amorph.

7. Lithobilinsäure $C_{30}H_{58}O_6$. *Vorkommen.* Neben Lithofellinsäure in den orientalischen Bezoaren (ROSTER, *B.* 12, 1925). — *Darstellung.* Die rohe, aus Alkohol umkrystallisirte, Lithofellinsäure wird an Natron gebunden und die warme wässrige Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ versetzt. Hierbei scheidet sich lithobilinsaures Baryum harzig aus. Dasselbe wird umkrystallisirt. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 199°. Rechtsdrehend. Färbt sich mit conc. warmer Salzsäure intensiv rothviolett. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion.
$Ba(C_{30}H_{57}O_6)_2 + 6H_2O$. Unlöslich in Wasser, weniger löslich in kochendem Alkohol.

XLIX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. Säuren $C_4H_4O_6$.

1. **Dioxymaleïnsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$ mit Wasser auf 160° oder besser von dibrommaleïnsaurem Silber mit Wasser auf 150° (BOURGOIN, *Bl.* 22, 443). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether. Nimmt direkt Brom und Wasserstoff auf. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich.
$Ag_2.C_4H_2O_6$. Weifser Niederschlag.

2. **Methintricarbonsäure** (Formyltricarbonsäure) $CH(CO_2H)_3$. *Bildung.* Aus Natriummalonsäureester und Chlorameisensäureester entsteht Methintricarbonsäureester (CONRAD, *B.* 12, 752). $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + ClCO_2.C_2H_5 = NaCl + CH(CO_2.C_2H_5)_3$. — Der Aethylester bildet bei 29° schmelzende Krystalle (CONRAD, *B.* 14, 618). Siedep.: 254—260°; 200° bei 140 mm; spec. Gew. = 1,10 bei 19° (gegen Wasser von 15°). Zerfällt beim Verseifen durch Kalilauge in Weingeist, CO_2 und Malonsäure $C_3H_4O_4$ (CONRAD, *B.* 12, 1236). — Nimmt leicht Chlor auf und bildet Chlormethintricarbonsäureester $CCl(CO_2.C_2H_5)_3$, der bei 210° (bei 140 mm) siedet (C. *B.* 14, 618).
Nach PFANKUCH, (*J. pr.* [2] 6, 99) soll aus Cyanoform und HCl die in Nadeln krystallisirende Methintricarbonsäure entstehen. — $Na_3.C_4HO_6$ (bei 100°) — $Ag_3.C_4HO_6$. — Nach CLAUS (*B.* 9, 225) existirt das Cyanoform nicht, und damit ist auch die Bildung von Methintricarbonsäure aus diesem Körper problematisch.

2. Aethenyltricarbonsäure $C_5H_6O_6 = \begin{matrix} CH_2(CO_2H) \\ \dot{C}H(CO_2H)_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von Brombernsteinsäureester mit alkoholischem Cyankalium entsteht Cyanbernsteinsäureester. Dieser geht beim Kochen mit Kali in Aethenyltricarbonsäure über. (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 278). Beim Behandeln von Acetylentetracarbonsäureester mit Kalilauge (BISCHOFF, CONRAD, *B.* 13, 2162). $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4 + 5KHO = K_3.C_5H_3O_6 + 4C_2H_6O + K_2CO_3$. — Der Aethylester entsteht aus Natriummalonsäure und Chloressigäther (FULL, *B.* 12, 752; BISCHOFF, *B.* 13, 2161).
Prismen. Schmelzp.: 159° (F.), dabei in CO_2 und Bernsteinsäure zerfallend. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — $Ag_3.C_5H_3O_6$. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_3O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 275—280° (FULL). Giebt mit Natriumalkoholat $C_5H_2NaO_6(C_2H_5)_3$.

Nitril $C_5H_3O_3N_3 = C_2H_3(CN)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von **Bromäthylenbromid** $C_2H_3Br_3$ mit Alkohol (von 98%) und Cyansilber auf 120—130° entsteht AgBr. Die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Verdunsten gelbe Tafeln der Verbindung $C_2H_3(CN)_3.3AgCy$. Dieselbe löst sich leicht in Aether unter Abscheidung von Cyansilber (ORLOWSKY).

Chloräthenyltricarbonsäureester $C_{11}H_{17}ClO_6 = (CH_2.CO_2.C_2H_5).CCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aethenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, *B.* 13, 2162). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290°. Zerfällt beim Kochen fast quantitativ mit HCl in CO_2, Alkohol und Fumarsäure. Beim Verseifen mit Kali entstehen CO_2 und inaktive Aepfelsäure.

3. Säuren $C_6H_8O_6$.

1. **Tricarballylsäure** $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *Vorkommen.* In unreifen Runkelrüben (LIPPMANN, *B.* 11, 707), nicht in der frischen Rübe (LIPPMANN, *B.* 12, 1649), aber in den Niederschlägen der Verdampfungsapparate in Zuckerfabriken. — *Bildung.* Aus Akonitsäure $C_6H_6O_6$ und Natriumamalgam (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 188); beim Zerlegen von Allyltricyanid $C_3H_5(CN)_3$ mit Kali (SIMPSON, *A.* 136, 272). Beim Kochen von α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ (CLAUS, *A.* 170, 131) oder β-Chlor-α-Crotonsäureester $C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ (CLAUS, *A.* 191, 63) mit alkoholischem KCy und Zerlegen des Produktes mit Kali. — Bei der Oxydation von Gallussäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (SCHREDER, *A.* 177, 292). — Beim Zerlegen des Acetyltricarballylsäureesters mit Kali oder Baryt (MIEHLE, *A.* 190, 322). — Bei der Oxydation von Diallylessigsäure $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$ mit verd. Salpetersäure (WOLFF, *A.* 201, 53). — *Darstellung.* Man behandelt Akonitsäure mit Natriumamalgam, fällt die stark verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff (WICHELHAUS, *A.* 132, 62). Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Aether.

Rhombische Krystalle (SIMPSON, *J.* 1865, 395). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 40,52 Thle. Säure (DESSAIGNES). Schmelzp.: 158°; 166° (LIPPMANN). Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Sublimirt zum Theil unzersetzt.

$Na_2H.C_6H_5O_6 + 2H_2O$ (?) (SIMPSON). — $K_2H.C_6H_5O_6$ (bei 100°) (CLAUS, *A.* 170, 132); — $KH_2.C_6H_5O_6$ (C). — $Ca_3(C_6H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser (S.). — $Ba_3(C_6H_5O_6)_2 + 6H_2O$ (HLASIWETZ, *J.* 1864, 396). Wenig in Wasser lösliches Pulver; — $Ba.C_6H_6O_6$ (CLAUS). Syrup, wird durch Alkohol flockig gefällt. — $Pb_3(C_6H_5O_6)_2$ (bei 100°). Pulvriger Niederschlag, durch Fällen des Natriumsalzes mit Bleizucker. Auch die freie Säure giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid einen flockigen Niederschlag $Fe_3(C_6H_5O_6)_2(OH)_3$ (?), der beim Kochen gelatinirt, dabei in $Fe(C_6H_5O_6)$ (?) übergehend.

Aethylester $C_{12}H_{20}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_5O_6$. *Bildung.* Aus der Säure, Alkohol und HCl (SIMPSON). — Siedep.: 295—305°. Wenig löslich in Wasser.

Isoamylester $C_{21}H_{38}O_6 = (C_5H_{11})_3.C_6H_5O_6$. Siedet oberhalb 360°.

Glycerintricarballylsäure $C_9H_{14}O_8$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Tricarballylsäure und 2 Thln. Glycerin auf 200° (SIMPSON). — Zweibasische Säure.

$Ba.C_9H_{12}O_8$ (?). Röthlich-gelbes Pulver.

Chlortricarballylsäuremethylester $C_9H_{13}ClO_6 = (CH_3)_3.C_6H_4ClO_6$. *Bildung.* Aus Citronensäuremethylester und PCl_5 (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Oel. Zerfällt beim Erhitzen in HCl und Akonitsäuremethylester.

Bromtricarballylsäure $C_6H_7BrO_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonitsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SABANEJEW, *Ж.* 8, 290). — Kleine Krystalle (aus Aether). Zersetzt sich leicht in wässriger Lösung.

2. **Propenyltricarbonsäure** $\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\!\!>\!CH.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, *B.* 13, 2164).

Aethylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 270°; 178—180° bei 25 mm. Spec. Gew. = 1,092 bei 16°.

3. **Säure aus Essigsäure.** *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_9JO_8$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit $CaCO_3$ entsteht eine dreibasische Säure $C_6H_{12}O_8$, die bei 140° in die feste, krystallinische Säure $C_6H_8O_6$ übergeht (SCHÜTZENBERGER).

4. Boheasäure $C_7H_{10}O_6$. *Vorkommen.* In geringer Menge (etwa 0,2%) im schwarzen

Thee (Thea bohea) (ROCHLEDER, *A.* 63, 202). — *Darstellung.* Thee wird wiederholt (im Ganzen mit 25 Thln.) Wasser ausgekocht, die Lösung siedendheiſs mit Bleizucker gefällt und das Filtrat 24 Stunden kalt stehen gelassen. Die nunmehr filtrirte Flüssigkeit giebt mit NH_3 (und Bleizucker) einen gelben Niederschlag von boheasaurem Blei.

Gelb, zerflieſslich, schmilzt bei 100° zum rothen Harz. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. — $Ba.C_7H_8O_6 + H_2O$. Wird aus der Säure mit Barytwasser und Akohol als gelber Niederschlag erhalten. — $Pb.C_7H_8O_6 + H_2O$. Aus der Säure und alkoholischem Bleizucker. Weiſser Niederschlag; — $Pb.C_7H_8O_6 + PbO$. Aus der Säure und ammoniakalischem Bleizucker. Gelber Niederschlag.

5. Tartrophtalsäure (Dioxyhexahydrophtalsäure) $C_8H_{12}O_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Brommalophtalsäure $C_8H_{11}BrO_5$ mit Barythydrat (BAEYER, *A.* 166, 355). — Groſse Prismen, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 178—180° unter Zersetzung. Giebt beim Erhitzen mit HJ Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$. Die Säure giebt mit Baryumacetat einen blättrigen Niederschlag, der sich in Essigsäure und in viel heiſsem Wasser löst. Mit Calciumacetat entsteht erst beim Erwärmen ein krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_{10}O_6 + H_2O$. Aus der Säure und Bleiacetat. — Nadeln.

6. Säuren $C_9H_{14}O_6$.

1. **Suberocarbonsäure** $C_6H_{11}(CO_2H)_3$. *Bildung.* Durch Kochen von Chlorkorksäure mit KCN und Zerlegen der gebildeten Cyankorksäure $C_8H_{13}(CN)O_4$ durch Kali (BAUER, GRÖGER, *M.* 1, 510).—Die freie Säure krystallisirt gut. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Unlöslicher Niederschlag.

2. **Hydroxycamphoronsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure. Ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten (KACHLER, *A.* 191, 143). — *Darstellung.* Die durch Abdampfen concentrirte Mutterlauge der Camphersäure, welche beim Erkalten nichts mehr von dieser Säure abscheidet, wird auf freiem Feuer erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Dann lässt man die Masse 3—6 Monate stehen, bis sie krümelig geworden ist und zieht sie hierauf wiederholt mit kaltem Wasser aus, wobei Camphersäure ungelöst bleibt. Die wässrige Lösung erhitzt man zum Kochen und giebt Barytwasser bis zu stark alkalischer Reaktion hinzu. Hierdurch wird camphoronsaures Baryum gefällt. Das Filtrat befreit man durch CO_2 vom Baryt und fällt die nöthigenfalls concentrirte Lösung mit Kupferacetat, in der Kälte. Im Niederschlage befinden sich Hydroxycamphoronsäure und eine andere Säure $C_7H_{10}O_5$ (?). Man zerlegt den Niederschlag des Kupfersalzes mit H_2S. Die Lösung giebt beim Verdunsten Krystalle von Hydroxycamphoronsäure, die in Wasser sehr leicht lösliche Säure $C_7H_{10}O_5$ (Schmelzp.: 145°) bleibt gelöst. Das Filtrat vom Kupferniederschlag giebt beim Kochen eine neue Fällung, die sich beim Erkalten völlig löst. Sie besteht aus dem Kupfersalze der Säure $C_9H_{12}O_7$.

Groſse trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem. Schmelzp.: 164,5°. Giebt mit NH_3 und $BaCl_2$, selbst in der Siedehitze, keinen Niederschlag. Die freie Säure giebt mit Kupferacetat erst beim Kochen eine Fällung; die Alkalisalze werden aber durch Kupferacetat sofort gefällt. — Beim Erhitzen mit (1 Mol.) Brom auf 120—125° entsteht Isooxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$. — Dreibasische Säure.

$NH_4.H_2.C_9H_{11}O_6$. Krystallnadeln. Schmelzp.: 178°. — $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 170°). Gummiartig; — $Ca.H.C_9H_{11}O_6 + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich löslich in Wasser. — $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 100°) Krystallhaut, leicht löslich in Wasser. — $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 140°). Blaugrüner Niederschlag — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Weiſser Niederschlag, ziemlich löslich in heiſsem Wasser, schwer in kaltem

7. Cantharidinsäure $C_{10}H_{16}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ mit starken Basen (DRAGENDORFF, MASING, *Z.* 1867, 464). Die freie Säure existirt nicht: die Salze geben beim Behandeln mit starken Mineralsäuren wieder Cantharidin. — Zweibasische Säure.

$Li_2.C_{10}H_{14}O_6$. — $Na_2.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_{14}O_6$. *Darstellung.* 1 g Cantharidin wird mit 0,5735 g Aetzkali und 80 ccm Wasser längere Zeit im Wasserbade erhitzt. — Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15—20° lösen 4,13 Thle; 100 Thle. siedendes Wasser 8,87 Thle. Salz. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,820) lösen bei 15—20° 0,03 Thle. und bei Siedehitze 0,93 Thle. Salz (Vgl. *Z.* 1868, 308). — $Mg.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Krystalle, in kaltem Wasser und Alkohol löslicher als in heiſsem. — $Ca.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $Sr.C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Zn.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. — $Cd.C_{10}H_{14}O_6 + 4H_2O$. — $Sn.C_{10}H_{14}O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.C_{10}H_{14}O_6 + 3H_2O$. — $Co.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $Ni.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. — $Pb.C_{10}H_{14}O_6 + 6H_2O$. — $Cu.C_{10}H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$; — $Cu.C_{10}H_{14}O_6 + K_2.C_{10}H_{14}O_6$ (*Z.* 1868, 308). — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$.

L. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Rhodizonsäure $C_6H_4O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kohlenoxydkalium (die „schwarze Masse", welche bei der Kaliumbereitung gewonnen wird) mit Weingeist (HELLER, *A.* 24, 1; 34, 232). Beim Behandeln von carboxylsauren Salzen mit Mineralsäuren. $C_{10}H_4O_{10} + 2H_2O = 2C_5H_4O_6$ (LERCH, *A.* 123, 32). — *Darstellung.* Die „schwarze Masse" wird durch Schlämmen unter Steinöl möglichst vom Kalium befreit, abgepresst, dann mit starkem Alkohol und hierauf mit wässrigem Alkohol (dem zuletzt etwas Essigsäure zugefügt wird) angerührt, bis die abgegossenen Lösungen nicht mehr gefärbt sind und die alkalische Reaktion verloren haben. Man wäscht vollends mit schwachem Weingeist und trocknet das rhodizonsaure Kalium im Vacuum (WILL, *A.* 118, 189).

Die freie Säure (durch Zerlegen der carboxylsauren Salze erhalten) bildet farblose, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen färben sich beim Kochen morgenroth und werden beim Abkühlen wieder farblos. Bei Gegenwart von überschüssigem Alkali geht die Rhodizonsäure in Krokonsäure $C_5H_2O_5$ über. Chlor oder verdünnte Salpetersäure oxydiren zu Leukonsäure $C_5H_8O_9$. — Dreibasische Säure.

$K_2.C_5H_2O_6 + H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Rothes Pulver. Löslich in 150 Thln. kaltem Wassers, leichter in heifsem. Unlöslich in Weingeist. Wird bei Gegenwart von Alkalien rasch blassgelb (Krokonsaures Kalium) (WILL). — $Ba.C_5H_2O_6 + H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Dunkelrother Niederschlag, aus dem Kalisalz und $BaCl_2$. Wird nach dem Trocknen dunkelbraun. — $Pb_3.(C_5HO_6)_2 + 2H_2O$. Aus dem Kaliumsalz und Bleizucker. — Dunkelrother Niederschlag, wird nach dem Trocknen im Vacuum schwarz (W). — $Pb_3(C_5HO_6)_2 + 2Pb(HO)_2$. Dunkelrother krystallinischer Niederschlag, aus der freien Säure und Bleiacetat (LERCH). — $Ag_3.C_5HO_6$. Dunkelpurpurrother Niederschlag, nimmt beim Trocknen grünen Metallglanz an.

2. Säuren $C_6H_6O_6$.

1. **Akonitsäure** $(CO_2H).CH_2.C(CO_2H):CH.(CO_2H)$. *Vorkommen.* An Kalk gebunden in Aconitumarten, in Equisetum fluviatile (BAUP, *A.* 77, 293); im Kraut von Delphinium consolida (WICKE, *A.* 90, 98); in Achillea Millefolium (ZANON, *A.* 58, 21; HLASIWETZ *J.* 1857, 331); im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker (BEHR, *B.* 10, 351); im Runkelrübensafte (LIPPMANN, *B.* 12, 1650); die Blätter vom Adonis vernalis halten 10% Akonitsäure an Kalk und Kali gebunden (LINDEROS, *A.* 182, 365). — *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen der Citronensäure $C_6H_8O_7$; bei längerem Kochen von Citronensäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463), rascher beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 130—140° (HERGT, *J.* 1873, 596) oder beim Kochen mit HBr (MERCADANTE, *J.* 1871, 59?). Beim Erhitzen von Citronensäure mit Jodwasserstoffsäure im Rohr entsteht Citrakonsäure, neben wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *J.* 139, 269). — *Darstellung.* Je 100 g Citronensäure werden in Rundkölbchen rasch erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis das ($^1/_2$ Meter lange) Ableitungsrohr eben seiner ganzen Länge nach mit öligen Tropfen besetzt ist. Man giefst den Kolbeninhalt in eine warme Schale, giebt je 15 g Wasser hinzu und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis die Masse beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dann wird dieselbe zerkleinert und mit alkohol- und wasserfreiem Aether überschichtet. Etwa die Hälfte der angewandten Citronensäure bleibt ungelöst zurück. Die ätherische Lösung verdunstet man und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (PAWOLLECK, *A.* 178, 153). HUNAEUS (*B.* 9, 1751) räth Citronensäure 1 Tag lang (im Paraffinbade) bei 140° im Salzsäurestrome zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, zu verdampfen und dann wie PAWOLLECK zu verfahren.

Vierseitige Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186—187° (BEHR), dabei in CO_2 und Itakonsäure zerfallend. $C_6H_6O_6 = CO_2 + C_5H_6O_4$. Dasselbe erfolgt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° (PEBAL, *A.* 98, 94). — 100 Thle. Wasser von 13° lösen 18,62 Thle. Akonitsäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 189). Löslich in 2 Thln. Weingeist (von 80%) bei 12° (BAUP, *A.* 77, 293). Leicht löslich in absolutem Aether (Unterschied von Citronensäure). Wird von Natriumamalgam in Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ übergeführt. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu Bromtricarballylsäure $C_6H_7BrO_6$ und mit unterchloriger Säure zu Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$. Akonitsaurer Kalk geht bei der Gährung mit Käse in Bernsteinsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1850, 375).

Salze: BAUP. — $(NH_4)_2.H.C_6H_3O_6$. Leichter löslich in Wasser als das folgende Salz: $(NH_4)H_2.C_6H_3O_6$. Warzen oder Blätter. Löslich in 6,5 Thln. Wasser von 15° (Vgl. BEHR). $Na_2H.C_6H_3O_6 + xH_2O$. — $K_3.C_6H_3O_6$. Löslich in 11 Thln. Wasser von 15°. — $Ca_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$ (BEHR). Kleine Krystalle, löslich in 99 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Eine Lösung der Säure

giebt beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Niederschlag (Unterschied von Citronensäure). — $Ba_3(C_6H_3O_6)_2$ (bei 110°). Gallertartiger Niederschlag (CRASSO, *A.* 34, 60). — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$ (?). Flockiger Niederschlag (BUCHNER); — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 2PbO + 2H_2O$. Durch längeres Kochen von akonitsaurem Ammoniak mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 180). — $Mn_3.(C_6H_3O_6)_2 + 12H_2O$. — $Ag_3.C_6H_3O_6$. Aus dem neutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$. Dickflockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch. Etwas löslich in Wasser. — Eisenchlorid mit Akonitsäure versetzt, wird durch NH_3 gefällt. Bei Gegenwart von selbst kleinen Mengen Citronensäure wird die Fällung verhindert.

Methylester $C_9H_{12}O_6 = (CH_3)_3.C_6H_3O_6$. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (HUNAEUS). — Siedep.: 270—271°.

Aethylester $C_{12}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_3O_6$. Siedep.: 275° (MERCADANTE). Spec. Gew. = 1,074 bei 14° (CRASSO, *A.* 34, 59). — Damit identisch (?) das Produkt aus Citronensäureester und PCl_3 bei 100° (CONEN, *B.* 12, 1655). — Flüssig. Siedep.: 250—253° bei 250 mm. Spec. Gew. = 1,1064.

2. **Aceconitsäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Bromessigester entsteht Aceconitsäureester $(C_2H_5)_3.C_6H_3O_6$, neben dem wahrscheinlich isomeren Citracetsäureester. $3C_2H_2BrO_2.C_2H_5 + 3Na = 3NaBr + (C_2H_5)_3.C_6H_3O_6 + H_3$ (BAEYER, *A.* 135, 306). Bei der Destillation im Vacuum geht bei 200° das Gemenge über, das sich durch Destillation nicht trennen lässt. — Aceconitsäure krystallisirt leicht in warzenförmig vereinten Nadeln. Leicht löslich in Aether. Giebt beim Erhitzen im Röhrchen kein krystallisirendes Sublimat. — Das Baryumsalz bildet kleine schwerlösliche Krystalle. Die Lösung des Calciumsalzes trübt sich beim Erwärmen. — $Ag_3.C_6H_3O_6 + H_2O$. Körniger Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_3O_6$. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

3. **Citracetsäure** $C_6H_6O_6$ (?). Verseift man den rohen Aceconitsäueester mit Baryt so krystallisirt zunächst aceconitsaures Baryum, in Lösung bleibt amorphes gummiartiges citracetsaures Baryum $Ba_3(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$, das übrigens nicht rein erhalten wurde. Die freie Citracetsäure krystallisirt nicht. — $Pb_3.(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$ (?).

3. Kaffeëlsäure $C_7H_8O_6$. Im Kaffee (MULDER, VLAANDEREN, *J.* 1858, 262).

4. Säuren $C_8H_{10}O_6$.

1. **Glykuvinsäure** $C_8H_{10}O_6 = C_8H_6O_4 + 2H_2O$ (?). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Glycerinsäure (BÖTTINGER, *A.* 196, 94). — *Darstellung.* Man destillirt 300 g Glycerinsäure, beseitigt die ersten 120 ccm des Destillates und fängt die folgenden 50 ccm besonders auf. Diese Portion erstarrt und wird mit kaltem Wasser gewaschen.

Grofse Blätter (aus Wasser), oder lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 83°; Siedep.: 245—247°. Löst sich reichlich in lauem Wasser, die Lösung reagirt kaum sauer. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu Oxalsäure oxydirt. Mit Chromsäure entsteht Essigsäure; ebenso beim Schmelzem mit Aetzkali.

$K.C_8H_9O_6$ (im Exsiccator getrocknet). — $Ca(C_8H_9O_6)_2$. Rhombische Krystalle. Verliert bei 100° $2H_2O$ und entspricht dann der Formel $Ca(C_8H_5O_4)_2$. — $Ba(C_8H_9O_6)_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem. Geht bei 130° über in $Ba(C_8H_5O_4)_2$. — $Ag.C_8H_5O_4$ (bei 100°). Nadeln, leicht löslich in Wasser (B., *B.* 14, 316).

2. **Diacetbernsteinsäure** $\begin{matrix} C_2H_3O.CH.CO_2H \\ C_2H_3O.CH.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim genauen Zersetzen von Natriumacetessigester mit Jod $2C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2J = (CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaJ$ (RÜGHEIMER, *B.* 7, 892). *Darstellung.* Trockner Natriumacetessigester wird mit reinem Aether zum dünnen Brei angerührt und mit der theoretischen Jodmenge (in gesättigter ätherischer Lösung) in kleinen Portionen versetzt (HARROW, *A.* 201, 144).

Der Diäthylester $C_8H_8O_6.(C_2H_5)_2$ bildet rhombische Tafeln. Schmelzp.: 78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr unbeständig. — Die freie Diacetbernsteinsäure scheint nicht existenzfähig zu sein. — Der Ester zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Alkohol, CO_2, Pyrotritarsäureäthylester $C_7H_7O_3.C_2H_5$ und Carbopyrotritarsäureester $C_8H_7O_5.C_2H_5$, resp. freie Carbopyrotritarsäure (HARROW).

Carobopyrotritarsäure, Diacetbernsteinsäureanhydrid (?) $C_8H_8O_5 = \begin{matrix} C_2H_3O \\ CO_2H \end{matrix}\!\!>\!CH.CH\!<\!\!\begin{matrix} C(CH_3) \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure entsteht Carbopyrotritarsäureester, bei längerem freie Carbopyrotritarsäure

(HARROW). — *Darstellung.* Man kocht längere Zeit je 20 g Diacetbernsteinsäureester mit 150 g verd. Schwefelsäure (1:10) und destillirt den gebildeten Pyrotritarsäureester im Dampfstrome ab. Aus dem Rückstande krystallisirt die freie Carbopyrotritarsäure.

Die Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$ krystallisirt aus kochendem Wasser, worin sie nicht leicht löslich ist, in sehr kleinen Nadeln. Schmelzp.: 230—231°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Einbasische Säure. Kocht man sie mit überschüssigem Natron, so geht sie in Diacetbernsteinsäure (?) über, wenigstens giebt die Lösung dann, mit $AgNO_3$, einen weißen Niederschlag $C_8H_8O_6.Ag_2$. Versetzt man die mit höchst conc. Kalilauge gekochte Lösung der Carbopyrotritarsäure mit Schwefelsäure, so wird unveränderte Carbopyrotritarsäure niedergeschlagen. — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Pyrotritarsäure $C_7H_8O_3$. Wird beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten.

$Na.C_8H_7O_5 + 3H_2O$ (?). Lange Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $Ag.C_8H_7O_5$. Flockiger Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_2H_5.C_8H_7O_5$. *Bildung* — s. Carbopyrotritarsäure; entsteht auch aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 8?. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Alkohol und Pyrotritarsäure.

5. Säuren $C_9H_{12}O_6$.

1. **Oxycamphoronsäure** $C_9H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von krystallisirter Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ mit (1 Mol.) Brom auf 130° (KACHLER, *A.* 159, 296). Schiefprismatische Krystalle (aus Wasser). Dimorph. (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642). Schmilzt nach dem Entwässern bei 210°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Destillirt unzersetzt. Zweibasische (-dreiatomige?) Säure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

$K_2.C_9H_{10}O_6$ (bei 130°). Gummi; — $KH.C_9H_{10}O_6 + H_2O$. — $Ca.C_9H_{10}O_6$ (bei 220°). Glasartig. — $Ba.C_9H_{10}O_6 + H_2O$. Blättchen. — $Pb_3(C_9H_9O_6)_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Bleiessig. — Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_{10}O_6$. In Wasser ziemlich löslich.

2. **Isooxycamphoronsäure.** *Bildung.* Aus Hydrooxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und (1 Mol.) Brom bei 120—125° (KACHLER, *A.* 191, 152). — Trikline Tafeln. (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642). Schmelzp.: 226°.

LI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Tannoxylsäure $C_7H_6O_6$. *Bildung.* Eine Lösung von Galläpfeltannin in mäßig verdünnter Kalilauge bleibt 3—4 Tage (in flacher Schicht) an der Luft stehen, bis sie fast undurchsichtig dunkelroth erscheint. Bleizucker erzeugt dann einen ziegelrothen Niederschlag, den man mit Essigsäure wäscht (BÜCHNER, *A.* 53, 369). — Die freie Säure ist braunroth, amorph.

$2Pb.C_7H_4O_6 + Pb(OH)_2$ (?). Ziegelrother Niederschlag, wenig löslich in kochender Essigsäure.

2. Säuren $C_8H_8O_6$.

1. **Succinylbernsteinsäure** $\begin{matrix} CH_2.CO.CH.CO_2H. \\ CH_2.CO.CH.CO_2H. \end{matrix}$ *Bildung.* Der Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_6O_6$ entsteht bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Bernsteinsäureester. $2(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_6O_6 + 2C_2H_5.OH$. (FEHLING, *A.* 49, 186). — Succinylbernsteinsäureester bildet hellgelbe trikline Krystalle; Schmelzp.: 126—127° (HERRMANN, *B.* 8, 1039), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die Lösungen fluoresciren hellblau. Verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren Alkalisalze $\begin{matrix} CH_2.CO.C.M\acute{e}.CO_2.C_2H_5 \\ CH_2.CO.C.M\acute{e}.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ schon durch CO_2 zerlegt werden. Eine alkalische Lösung des Esters zersetzt sich beim Stehen in der Kälte. Bleibt, durch aufgegossenes Benzol, die Luft abgeschlossen, so wird aus der Lösung durch CO_2 unverändert gebliebener Succinylbernsteinsäureester gefällt, aus dem Filtrat davon fällt Essigsäure Succinylbernsteinsäuremonoäthylester $C_2H_5.H.C_8H_6O_6$. Filtrirt man diesen Körper ab und giebt zum Filtrate verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen gelblichen, mikrokrystallinischen

Niederschlag, der vielleicht freie Succinylbernsteinsäure ist. Die Flüssigkeit hält dann noch Hydrochinon $C_6H_6O_2$. Wird in die alkalische Lösung des Succinylbernsteinsäureesters Luft geleitet, so bräunt sie sich unter Sauerstoffabsorption. Essigsäure fällt nun unveränderten Ester und Succinylbernsteinsäuremonoäthylester, verdünnte Schwefelsäure scheidet Succinylbernsteinsäure (?) und Hydrochinondicarbonsäure $C_8H_6O_6$ aus (HERRMANN, *B.* 10, 108). — Verhalten von Succinylbernsteinsäureester gegen PCl_5: REMSEN, *B.* 9, 8.

$Na_2.(C_2H_5)_2.C_8H_4O_6$. *Bildung:* Aus Succinylbernsteinsäureester und alkoholischem Aetznatron (REMSEN, *B.* 8, 1409). — Rother krystallinischer Niederschlag. — $K_2.C_{12}H_{14}O_6$. *Darstellung.* Wie die Natriumverbindung. — Orangefarbig. — $KH.C_{12}H_{14}O_6$. Farblos. (HERRMANN). — $Mg.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Durch Fällen einer wässrigen Lösung der Kaliumverbindung mit Magnesiasalz (H.). — Purpurfarbener Niederschlag. — $Ca.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Citronengelber Niederschlag; aus dem Ester und Kalkwasser (R.) — $Ba.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Rosenrother Niederschlag. Kann ohne Zersetzung mit Wasser oder Alkohol gekocht werden (R.).

Succinylbernsteinsäuremonäthylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_2H_5.H.C_8H_6O_6$. *Bildung* s. oben. — Grünlichweifses Krystallpulver. Schmilzt unter CO_2-Entwickelung bei 98°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Succinylpropionsäureester $C_2H_5.C_7H_7O_4$.

2. **Pektolaktinsäure** $C_8H_8O_6 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Gallaktinsäure $C_{14}H_{10}O_9$, beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge und weniger Kupferoxyd als zur völligen Oxydation von Milchzucker erforderlich ist. Bei überschüssigem Kupferoxyd entsteht nur Gallaktinsäure. Man trennt beide Säuren durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker. Dadurch fällt nur Gallaktinsäure aus und aus dem Filtrat wird durch Bleiessig Pektolaktinsäure niedergeschlagen. (BOEDECKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 281). — Bräunlichgelber Syrup, der bei höherer Temperatur zu einem zerfließlichen Firniss austrocknet. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure hält $2^1/_2H_2O$, von denen $1^1/_2H_2O$ bei 100° entweichen. In Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Aether. Reducirt beim Kochen FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die mit Barytwsser neutralisirte Säurelösung wird durch Alkohol gefällt, nicht aber eine mit Kalk neutralisirte.

$Ba.C_8H_6O_6 + 4^1/_2H_2O$. Pulver. — $(FeO)_2.C_8H_6O_6.2Fe_2O_3 + 7H_2O$(?). Rostfarbiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenoxydacetat.

3. Dikonsäure $C_9H_{10}O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Citronensäure (oder Akonitsäure) mit conc. Salzsäure auf 190—200°, wobei die Röhren von Zeit zu Zeit geöffnet werden müssen (HERGT, *J. pr.* (2) 8, 372). $2C_6H_8O_7 = C_9H_{10}O_6 + 2CO_2 + CO + 3H_2O$. — Man verdampft den Röhreninhalt auf dem Wasserbade, lässt den Rückstand (1 Tag) stehen, bis er krystallinisch geworden ist, und entfernt durch conc. Salzsäure eine syrupförmige Säure. Die zurückbleibende Dikonsäure wird aus Wasser krystallisirt. — Kleine (monokline?) Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 199—200°. Beginnt bei 190° zu sublimiren. Zweibasisch-dreiatomige Säure, deren Salze (bis auf das Zinnoxydul-, Eisenoxyd- und basische Bleisalz) leicht löslich in Wasser sind.

$(NH_4)_2.C_9H_8O_6$. Zerfließlich. Schmelzp. 95°. — $K_2.C_9H_8O_6$. Zerfließlich. — $Mg.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Ca.C_9H_8O_6 + H_2O$. — $Sr.C_9H_8O_6 + 5H_2O$. — $Ba.C_9H_8O_6 + 3H_2O$. Krystallkrusten, in kaltem Wasser leichter löslich, als in heifsem. Verliert erst bei 200° alles Wasser; — $Ba.(C_9H_9O_6)_2$. Amorph, sehr leicht löslich. — $Zn.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. Monokline Tafeln; — $Zn(C_9H_9O_6)_2 + 7H_2O$. — $Sn_2(OH)(C_9H_7O_6) + 4H_2O$. — $Mn.C_9H_8O_6 + 5H_2O$. — $Fe'''(OH)_2.C_9H_9O_6$(?). — $Co.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. $Ni.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Cu.C_9H_8O_6 + 3H_2O$.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_2.C_9H_8O_6$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Schweres, nicht destillirbares Oel.

4. Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$ — s. Caryophyllin.

Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

LII. Säuren $C_nH_{2n}O_7$.

1. Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Glukose oder Rohrzucker mit Chlor (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 121) oder Brom (KILIANI, *A.* 205, 182) und Wasser. $C_6H_{12}O_6 + Cl_2 + H_2O = + C_6H_{12}O_7 + 2HCl$. — *Darstellung:* Man läst

ein Gemisch von 1 Thl. Glukose, 5 Thln. Wasser und 1 Thl. Brom in der Kälte einige Stunden stehen, treibt dann das noch absorbirte Brom durch Einblasen von Luft aus und trägt nun so lange feuchtes Silberoxyd ein, bis die Lösung etwas Silber enthält. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, behandelt Filtrat und Waschwasser mit H_2S und sättigt die freie Säure mit $CaCO_3$.

Die freie Säure ist ein Syrup. Hält, nach längerem Stehen über Chlorcalcium, $2H_2O$ (GRIESSHAMMER, *J.* 1879, 852). Unlöslich in starkem Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, *A.* 205, 185). — Eine wässrige Glukonsäurelösung wird von Metallsalzen nicht gefällt. Zerfällt bei anhaltendem Behandeln mit Brom in Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure (HABERMANN, *A.* 162, 301). Mit Ag_2O entsteht sehr leicht Glykolsäure; mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) Zuckersäure, Cassonsäure und Oxalsäure (HOENIG, *J.* 1879, 667). Die Alkalisalze krystallisiren nicht (H., H.).

$(NH_4)_2.C_6H_{10}O_7 + 6H_2O$ (GRIESSHAMMER). — $K.C_6H_{11}O_7 + 3H_2O$. Nadeln (G.).

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Gruppen verwachsener Wärzchen, aus feinen Nadeln bestehend. Bildet beim Krystallisiren Rinden, die aus der Flüssigkeit herauswachsen. Leicht löslich in warmem Wasser. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, *A.* 162, 299). — $Ca.C_6H_{10}O_7$ (bei 120°). *Darstellung.* Man trägt in eine lauwarme Lösung des einbasischen Calciumsalzes Kalkhydrat ein, filtrirt und erhitzt das Filtrat zum Kochen. Das zweibasische Calciumsalz scheidet sich fast vollständig aus (HLASIWETZ, *A.* 158, 257). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 3,3 Thle. und bei 27° 17,1 Thl, wasserfreies Salz (HABERMANN, *A.* 162, 301); hält $2H_2O$ (G.); — $Ba.C_6H_{10}O_7$ (bei 120°) (H. *A.*, 158, 258). — $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$ (G.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisirt nicht. Unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_6H_8O_7$ (bei 120°). *Darstellung.* Durch Fällen des einbasischen Calciumsalzes mit Bleiessig. — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2$. (G.).

Aethylester $2C_6H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl_2$. *Darstellung.* Man rührt das Calciumsalz mit absolutem Alkohol an und leitet Salzsäuregas ein (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 127).

Krystalle. Versetzt man die wässrige Lösung der Verbindung mit etwas Alkohol und concentrirter Glaubersalzlösung und verdunstet das Gemenge im Vacuum, so nimmt Alkohol aus dem Rückstande den freien Ester auf. Derselbe bildet wavellitartig gruppirte Nadeln.

Paraglukonsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bleibt Glukonsäure einige Zeit mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in Berührung, so löst sie sich, und verdampft man die mit NH_3 neutralisirte Lösung, so krystallisirt paraglukonsaures Ammoniak (HÖNIG, *M.* 1, 49). — Die freie Säure ist ein in absolutem Alkohol unlöslicher Syrup. Ihre wässrige Lösung wird von Metallsalzen nicht gefällt.

$NH_4.C_6H_{11}O_7$ (bei 100°). Monokline Krystalle. Wenig löslich in Alkohol von 60 %. — $K.C_6H_{11}O_7$ (bei 100°) Krystalle. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) Amorph, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 100°). Glasartige, amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt. — $Pb_2.C_6H_8O_7$. Durch Fällen eines paraglukonsauren Salzes mit Bleiessig.

2. Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Mannit (GORUP, *A.* 118, 259). $C_6H_{14}O_6 + O_2 = C_6H_{12}O_7 + H_2O$. — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Mannit und 2 Thln. Platinmohr, befeuchtet das Gemenge mit Wasser und lässt es bei 30—40° stehen, unter beständiger Erneuerung des verdunsteten Wassers, bis aller Mannit oxydirt ist (bei 20—30 g Mannit sind dazu drei Wochen erforderlich). Dann löst man in Wasser, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S.

Syrup. Starke Säure; löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Wird von Metallsalzen im Allgemeinen nicht gefällt, nur Bleizucker giebt eine unvollständige Fällung, Bleiessig bewirkt eine völlige Fällung. Ebenso geben überschüssiges Kalk- und Barytwasser eine Fällung. Mannitsäure ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, sehr wenig in Aether. Fängt bei 80° an sich zu zersetzen. Die Salze sind amorph oder körnig-krystallinisch, in Wasser meist löslich, unlöslich in Alkohol.

$Ca.C_6H_{10}O_7$. Pulver, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Pb.C_6H_{10}O_7$. *Darstellung.* Durch Kochen von Mannitsäure mit Bleioxyd. — Körnig-krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser harzartig. — $Cu.C_6H_{10}O_7$. — $Ag_2.C_6H_{10}O_7$. Käsiger Niederschlag, färbt sich rasch dunkel.

3. Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dextrin (HABERMANN, *A.* 162, 297), Amylum und Paramylum (HABERMANN, *A.* 172, 11) mit Brom und Silberoxyd. *Darstellung.* Man erhitzt je 50 g Dextrin oder Stärke mit 300 ccm Wasser und 40 g Brom, in verschlossenen Gefäfsen, im Wasserbade, bis das Brom verschwunden ist. Dann werden noch zweimal je 40 g Brom eingetragen, hierauf die Flüssigkeit erhitzt, um das freie Brom und $CHBr_3$ zu

verjagen und mit Silberoxyd neutralisirt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und sättigt die freie Säure mit $CaCO_3$.

Dextronsäure ist ein sehr schwer krystallisirender Syrup. Dreht rechts, um etwa 5° mehr als Glukonsäure. Das Baryumsalz der Dextronsäure geht bei häufigem Umkrystallisiren in Glukonsäuresalz über. Auch das Calciumsalz scheint bei längerem Sieden mit Wasser in Calciumglukonat überzugehen. — Bei weiterer Behandlung mit Brom entstehen aus Dextronsäure $CHBr_3$, Bromessigsäure und Oxalsäure.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Krystallisirt leichter als glukonsaures Calcium. 100 Thle. Wasser lösen bei 16,5° 3,1 Thl. wasserfreies Salz. — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 4H_2O$. Prismatische Krystalle 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 3,7 Thle. und bei 27° 18,6 Thle. wasserfreies Salz. — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol flockig gefällt.

Aethylester $2C_6H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl_2$. *Bildung.* Beim Sättigen eines Gemenges von absolutem Alkohol und dem Calciumsalz mit Salzsäuregas (HABERMANN, *A.* 162, 301). Krystalle.

Glykogensäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Glykogen $C_6H_{10}O_5$ mit Brom und Silberoxyd (CHITTENDEN, *A.* 182, 206). Ist vielleicht identisch mit Dextronsäure. Die freie Säure ist ein Syrup.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Große Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; giebt beim Kochen mit Barytwasser einen Niederschlag $C_6H_{10}O_7.Ba$ (bei 100°). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Gummi, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_8O_7Pb_2$. *Bildung.* Beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker oder Bleiessig oder des Calciumsalzes mit Bleiessig. — $Mn(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). — $Co(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. —

LIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$

1. Säuren $C_5H_8O_7$.

1. **Aporsorbinsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Traubensäure, Weinsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{12}O_6$ durch Salpetersäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 243). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Sorbin mit 2 Thln. Salpetersäure (Spec. Gew. = 1,32) und $2^1/_2$ Thln. Wasser und entfernt die gebildete Traubensäure und Weinsäure durch Darstellung des sauren Ammoniaksalzes. Aus dem Filtrat davon wird durch Calciumacetat Mesoweinsäure und dann durch Bleizucker Aposorbinsäure niedergeschlagen. — Blättchen oder dünne Rhomboëder. Schmilzt unter Wasserverlust bei 110°. 1 Thl. Säure löst sich in 1,63 Thln. Wasser von 15°. Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniaksalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $Ca.C_5H_6O_7 + 4H_2O$. — $C_5H_4Pb_2O_7 + H_2O$. Nicht krystallinisch. — $Ag_2.C_5H_6O_7$. Amorph.

2. **Cassonsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Rohrzucker (SIEWERT, *J.* 1859, 548) oder Glukonsäure (HOENIG, *J.* 1879, 667) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Zuckersäure, entfernt die gebildete Zuckersäure und Oxalsäure (als oxals. und zuckers. Calcium und als saures zuckers. Ammoniak) und fällt durch Bleizucker die Cassonsäure aus. — Dicker, röthlicher Syrup. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Bildet keine sauren Salze.

$Ba.C_5H_6O_7$ (bei 98°) Niederschlag. Zersetzt sich bei 112—115°. Löslich in Salmiak.

2. Säuren $C_6H_{10}O_7$.

1. **Trioxyadipinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$ mit Barytwasser (LIMPRICHT, *A.* 165, 269). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. — $Ba.C_6H_8O_7 + {}^1/_2H_2O$ (bei 85°). Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, nicht ganz unlöslich in Alkohol.

2. **Hydruvinsäure.** *Bildung.* Man fällt Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ mit Barytwasser und zerlegt den Niederschlag, unter Wasser, mit CO_2 (BÖTTINGER, *B.* 5, 956). $2C_3H_4O_3 + H_2O = C_6H_{10}O_7$. — $Ba.C_6H_8O_7$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

3. **Glykuronsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von α- oder β-Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ mit 5procentiger Salzsäure. $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_{10}H_{16}O_2$ (Campherol) (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* 3, 437). — Syrup, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Abdampfen oder Stehen in das krystallisirte Anhydrid $C_6H_8O_6$ über. Liefert bei der

Oxydation mit Salpetersäure oder mit CrO_3 und Schwefelsäure: CO_2, Ameisensäure und Camphersäure.

Das neutrale Baryumsalz $Ba.(C_6H_9O_7)_2$ ist amorph, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol fällbar. Ein basisches Baryumsalz erhält man durch Fällen einer conc. wässrigen Lösung der Säure mit Barytwasser. — Das neutrale Bleisalz krystallisirt in kleinen Säulen und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; das basische Bleisalz ist unlöslich.

Anhydrid $C_6H_8O_6$. Monokline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in Alkohol. Die syrupartige, wässrige Lösung wird aber durch Alkohol nicht unmittelbar gefällt. Rechtsdrehend. Reducirt, in der Wärme, Fehling'sche Lösung. Hindert die Fällung des Kupferoxydes durch Alkalien.

4. **Säure** $C_6H_{10}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_9ClO_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit Baryt (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 508). — Syrup. — $Ba_3.(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$. Dicker Syrup, der nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt.

LIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

1. **Carboxytartronsäure** $C(OH)(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von Protokatechusäure. Nach 2stündigem Stehen schüttelt man den Aether (in welchem Pikrinsäure u. a. gelöst bleibt) mit Wasser und neutralisirt die wässrige Lösung mit Soda. Es scheidet sich carboxytartronsaures Natrium ab (GRUBER, *B.* 12, 514). Entsteht auch beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ (BARTH, *M.* 1, 869). — Die freie Säure existirt nicht. Versetzt man das Natriumsalz mit einer stärkeren Säure, so tritt Zersetzung, unter Entwicklung von CO_2, ein.

$Na_2.C_4H_2O_7 + 3H_2O$. Krystallpulver, in Wasser beinahe unlöslich. Verliert bei 80—90° langsam $2H_2O$ (BARTH). Zersetzt sich bei 100° oder beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 und Natriumtartronat. $Na_2.C_4H_2O_7 = CO_2 + Na_2.C_3H_2O_5$. — $Ba_3(C_4HO_7)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst das Natriumsalz bei 0° in verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit Barytwasser (B.). — Voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verliert erst bei 215—220° alles Wasser.

2. **Citronensäure** $C_6H_8O_7 + H_2O = CH_2(CO_2H).CH(CO_2H).CH(OH)(CO_2H) + H_2O$ (?). *Vorkommen.* Sehr verbreitet in Früchten, Wurzeln, Blättern. Frei und neben wenig oder gar keiner Aepfelsäure: in den Früchten von Citrus medica, Citrus Aurantium, Vaccinium vitis idaea (Preifselbeeren), Vaccinium oxycoccos (Moosbeere) . . . .; in Drosera intermedia (G. STEIN, *B.* 12, 1603); neben Aepfelsäure: in den Früchten von Ribes grossularia (Stachelbeere), Ribes rubrum (rothe Johannisbeere), Vaccinium Myrtillus (Heidelbeere oder Blaubeere), Rubus idaeus (Himbeere), Rubus chamaemorus, . . .; neben Aepfelsäure und Weinsäure: im Marke der Tamarinden, in den Vogelbeeren. An Kali und Kalk gebunden im Tabak, im Milchsaft von Lactuca sativa u. s. w. — Citronensäure findet sich ferner in der Krappwurzel (ROCHLEDER, *A.* 80, 322), in den Blättern von Rubia tinctorum (WILLIGK, *A.* 82, 343), in einigen Pilzen (DESSAIGNES, *A.* 89, 120), in den Runkelrüben (MICHAELIS, *J.* 1851, 394), an Kalk gebunden (SCHRADER, *A.* 121, 370), in den Eicheln (BRACONNOT, *J.* 1849, 486), in den unreifen Früchten von Solanum Lycopersicon (BERTAGNINI, *J.* 1855, 478; PLUMMER, *J.* 1860, 562; LANCASTER, (*J.* 1860, 562) will daneben Aepfelsäure gefunden haben); im Frühlingssaft des Weinstocks, neben Weinsäure u. s. w. (WITTSTEIN, *J.* 1857, 520). — *Darstellung.* Man lässt Citronensaft gähren, sättigt mit Kalk, erhitzt die Lösung zum Kochen, filtrirt kochendheifs und zerlegt den gefällten citronensauren Kalk mit Schwefelsäure. 100 Thle. Citronen geben $5^1/_2$ Thl. Citronensäure. — Rothe Johannisbeeren geben etwa 1% Citronensäure (TILLOY, *Berz. Jahresb.* 8, 245); Preifselbeeren geben 1—1,2% Säure (GRAEGER, *J.* 1873, 590); in 1 Liter Saft von unreifen Maulbeeren sind 26,85 g Citronensäure enthalten (WRIGHT, PATTERSON, *B.* 11, 152). — Nach PERRET (*Bl.* 5, 42) soll der gegohrene Citronensaft mit Magnesia neutralisirt und die Lösung durch Aufkochen gefällt werden.

Anwendung der Citronensäure: in der Kattundruckerei, in der Medicin, zu häuslichem Gebrauch und zu Getränken.

Rhombische Prismen. Spec. Gew. = 1,542 (SCHIFF, *A.* 113, 190), = 1,553 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Löslich in $^3/_4$ Thln. kaltem Wasser (VAUQUELIN); 100 Thle. Weingeist von 80% lösen bei 15° 87 Thle. krystallisirte Citronensäure (SCHIFF). Bei 15° lösen 100 Thle.

Alkohol (90%) 52,85 Thle., 100 Thle. absol. Alkohol 75,90 Thl.; 100 Thle. Aether 2,26 Thle. wasserfreier Citronensäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 244). 100 Thle. wasserfreier Aether lösen 9,1 Thl. krystallisirte Säure (LIPPMANN, *B.* 12, 1650).

Spec. Gew. der wässrigen Citronensäurelösungen

Procent-gehalt	Spec. Gew. bei 12°	Procent-gehalt	Spec. Gew. bei 15°
4	1,0150	10	1,0392
8	1,0306	20	1,0805
12	1,0470	30	1,1244
16	1,0634	40	1,1709
24	1,0979	50	1,2204
36	1,1540	60	1,2738
		66,1	1,3076
(SCHIFF)		(GERLACH, *J.* 1859, 44).	

Ausdehnung und Siedepunkt der wässrigen Citronensäurelösungen: GERLACH, *J.* 1859, 48.

Krystallisirte Citronensäure schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 153—154°. Erhitzt man sie auf 175°, so geht sie, unter Wasserverlust, in Akonitsäure $C_6H_6O_6$ über; bei der trocknen Destillation zerfällt sie in CO_2, Aceton, Itakonsäure und Citrakonsäure $C_5H_6O_4$. Beim Erhitzen mit Wasser oder rascher mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° zerfällt die Citronensäure in CO_2, Wasser und Itakonsäure (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867, 265). Erhitzt man 20 Thle. Citronensäure mit 20 Thln. Wasser und 1 Thl. conc. Schwefelsäure auf 170°, so entstehen Akonitsäure und Itakonsäure (PAWOLLECK, *A.* 178, 152). — Bei mehrtägigem Kochen mit Salzsäure geht Citronensäure theilweise in Akonitsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463). Beim Erhitzen mit 3—4 Vol. conc. Salzsäure im Rohr auf 140—150° entsteht Akonitsäure, bei 190—200° Dikonsäure $C_9H_{10}O_6$, neben einem Gasgemisch aus 1 Vol. CO und 2 Vol. CO_2 bestehend (HERGT, *J. pr.* [2] 8, 373). — Beim Kochen von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) wird etwas Akonitsäure gebildet (MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 356). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden CO_2, Akonitsäure und Citrakonsäure erzeugt (KÄMMERER, *A.* 139, 269; vrgl. MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 357). — Von conc. Salpetersäure wird Citronensäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrocitronensäure. — Angesäuerte Chamäleonlösung oxydirt zu CO_2 und Aceton (PÉAN, *J.* 1858, 585). Neutrale Chamäleonlösung giebt kein Aceton, aber Oxalsäure (PHIPSON, *J.* 1862, 312) und andere Körper (FLEISCHER, *B.* 5, 353). — Erwärmt man 1 Thl. getrocknete Citronensäure mit 2 Thln. conc. Schwefelsäure im Wasserbade, so entweicht ein Gasgemenge, aus 5 Vol. CO_2 und 3 Vol. CO bestehend, es tritt wenig Aceton auf, und in Lösung geht eine Säure $C_5H_8SO_5$. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit $PbCO_3$, entfernt das gelöste Blei durch H_2S und stellt aus der freien Säure ein saures Baryumsalz dar, so erhällt man Krystalle $(C_5H_7SO_5)_2Ba$ (bei 60—70°). Dieses Salz reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist. Bei 100° färbt es sich dunkler. Mit Barytwasser gekocht, scheidet es $BaCO_3$ ab, und aus der Lösung lässt sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz $Ba(C_3H_5SO_4)_2$ (Acetonsulfonsäure? — s. S. 243) gewinnen. — Beim Erhitzen von Citronensäure mit syrupdicker Phosphorsäure entweicht ein Gasgemenge, bestehend aus 1 Vol. CO und 2 Vol. CO_2; ebenso verhält sich Citronensäure gegen Schwefelsäure (VANGEL, *B.* 13, 357). — Chlor, in eine wässrige Citronensäurelösung geleitet, an der Sonne, erzeugt Perchloraceton C_3Cl_6O. Lässt man Chlor auf eine conc. Lösung von Natriumcitrat einwirken, so entstehen Pentachloraceton, $CHCl_3$ und CO_2. — Brom wirkt selbst im direkten Sonnenlichte und bei 100° nicht auf Citronensäure ein (CLOËZ, *J.* 1861, 370). Brom in wässriges Kaliumcitrat eingetragen, liefert Pentabromaceton. — Aus PCl_5 und Citronensäure entsteht zunächst das Chlorid $C_6H_8O_6.Cl_2$ (s. Citronensäurechlorid). — $POCl_3$ und Citronensäure: SCHIFF, *A.* 172, 360. — Das Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oxydirt Citronensäure zu CO_2 und Aceton (PÉAN). — Beim Schmelzen von Citronensäure mit Aetzkali werden auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Essigsäure gebildet (LIEBIG, *A.* 26, 158). — Natrium ist auf eine alkoholische Lösung von Citronensäure ohne Wirkung (CLAUS, *B.* 8, 155, 863; vrgl. KÄMMERER, *Z.* 1866, 709; *B.* 8, 732).

Bei der Gährung von Natriumcitrat mit faulem Fleisch werden CO_2 und Buttersäure gebildet (PHIPSON, *J.* 1862, 312); bei der Gährung von Calciumcitrat mit faulem Käse treten CO_2, Wasserstoff und Essigsäure auf (HOW, *J.* 1852, 469). Auch bei der Gährung von citronensauren Alkalien mit Mandelkleienauszug erhält man CO_2 und Essigsäure

(BUCHNER, *J.* 1851, 376). Calciumcitrat, mit Bierhefe in Berührung, erzeugt CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure (PERSONNE, *J.* 1853, 414). Calciumcitrat, mit Heuwaschwasser und $CaCO_3$ in Berührung, liefert Weingeist, viel reine Essigsäure und wenig Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 1896).

Reaktionen der Citronensäure. Die Citronensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie optisch inaktiv ist, ihre sauren Kaliumsalze in Wasser leicht löslich sind, und dass sie beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe ausgiebt. — Kalkwasser bringt in wässriger Citronensäurelösung, erst beim Kochen, einen Niederschlag hervor. Das Calciumcitrat ist unlöslich in Kali — oder Natronlauge, aber löslich in Salmiak. Erhitzt man die Lösung in Salmiak zum Kochen, so fällt das Calciumcitrat aus und ist nun unlöslich in Salmiak. — Bleizucker giebt einen weifsen Niederschlag, der (nach dem Auswaschen) in Ammoniak löslich ist. — Das Silbersalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung löst. — Charakteristisch für Citronensäure ist das Baryumsalz (s. d.) — Erhitzt man 1 Thl. Citronensäure mit 6 Thln. Ammoniak 6 Stunden lang im Rohr auf 110—120° und giefst dann den Röhreninhalt in flache Schalen, so färbt sich die Flüssigkeit (bei Lichtzutritt) nach einigen Stunden blau und nach mehreren Tagen grün. Die Reaktion gelingt noch mit 10 mmg Citronensäure; aber nicht mit 5 mmg (SABANIN, LASKOWSKY, *Fr.* 17, 74).

Quantitative Bestimmung der Citronensäure. Man versetzt die Lösung, welche nur citronensaure Alkalien enthalten darf, mit Baryumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%). Der Niederschlag von Baryumcitrat wird nach 24 Stunden filtrirt, mit Weingeist (von 63%) gewaschen und als $BaSO_4$ gewogen (CREUSE, *J.* 1873, 970).

Trennung der Citronensäure von der Weinsäure (FLEISCHER, *Fr.* 13, 328). Die (nöthigenfalls durch Essigsäure angesäuerte) Lösung wird mit Kaliumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%) versetzt. Nach einer Stunde filtrirt man den gefällten Weinstein ab und wäscht ihn mit einem Gemenge von 1 Volumen Wasser und 2 Volumen Alkohol. Das Filtrat fällt man mit Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist (von etwa 50%) und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die in Freiheit gesetzte Citronensäure titrirt man mit $^1/_2$ Normalammoniak.

Citronensaure Salze: HELDT, *A.* 47, 157; KÄMMERER, *A.* 148, 294; 170, 176; LANDRIN, *J.* 1878, 727. Krystallform der Citrate: HEUSSER, *J.* 1853, 412.

$(NH_4)_3.C_6H_5O_7 + H_2O$. Sehr zerfliefsliche, monokline (?) Krystalle (SESTINI, *J.* 1879, 664). $(NH_4)_2.C_6H_6O_7$. Rhombische und monokline Krystalle (HELDT; HEUSSER). Spec. Gew. = 1,468 — 1,486 bei 20° — 22,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $NH_4.C_6H_7O_7$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $(NH_3)_3.(C_6H_8O_7)_2$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $Na_3.C_6H_5O_7 + 5^1/_2H_2O$. Rhombische Krystalle (HELDT; HEUSSER; SCHABUS, *J.* 1854, 402). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt oberhalb 60° mit $2H_2O$ in monoklinen Krystallen (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,857 bei 23,5° (CLARKE). — $Na_2.C_6H_6O_7 + H_2O$. Nadeln (HELDT); — $Na.C_6H_7O_7 + H_2O$. Spiefse (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + H_2O$. (HELDT); — $K_2.C_6H_6O_7$ (HELDT). Monokline Krystalle (HEUSSER); — $K.C_6H_7O_7 + 2H_2O$ (HELDT). — $K_2.C_6H_6O_7 + (NH_4)_2.C_6H_6O_7$ (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + Na_3.C_6H_5O_7 + 6^1/_2H_2O$ (HELDT). Die Darstellung eines Salzes $K_2Na.C_6H_5O_7$ oder $KNa_2.C_6H_5O_7$ gelang nicht (KÄMMERER). —

$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Magnesia in Citronensäure und Verdunsten der Lösung in der Kälte (HELDT). Beim Fällen eines Gemisches von Citronensäure und Magnesiumacetat mit Alkohol (KÄMMERER). — Hält bei 150° noch $1H_2O$ zurück; wird bei 210° wasserfrei (HELDT). Sehr leicht löslich in Wasser. (Abführungsmittel.) — Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so fällt ein krystallinischer Niederschlag $Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_6 + 13H_2O$ aus (KÄMMERER). — Das dreibasische Magnesiumsalz löst sich in NH_3; die Lösung giebt beim Einkochen zunächst das Salz $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$ und dann $Mg_8H_4(C_6H_4O_7)_5 + 3H_2O$. (KÄMMERER, *A.* 170, 181). Andere Magnesiumsalze: KÄMMERER, *A.* 148, 312. — $Mg(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIN). — $Ca_3.(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von citronensaurem Alkali mit genügend Chlorcalcium. Der entstehende Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch. Freie Citronensäure wird durch überschüssiges Kalkwasser erst beim Kochen gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erkalten zum Theil wieder auf. — Aus einer Lösung von 1 Thl. Calciumacetat in 300 Thln. Wasser wird durch Natriumacetat, erst nach einigen Tagen, ein Niederschlag $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ gefällt (KÄMMERER); — $Ca.C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT). — $Sr_3.(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ (HELDT, KÄMMERER); — $Sr.C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT); — andere Strontiansalze: KÄMMERER, *A*, 148, 301. — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$. Fällt als amorpher Niederschlag aus beim Vermischen von citronensaurem Alkali mit einem Baryumsalze (H.). Aus sehr verdünnten Lösungen fällt das Salz mit $5H_2O$ aus (K.). Erhitzt man das Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2$ mehrere Stunden lang mit Baryumacetat auf dem Wasserbade, so geht es in das Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 3^1/_2H_2O$ über, dessen charakteristische Krystallform unter dem Mikroskope erkannt werden kann (KÄMMERER, *Fr.* 8, 298). Das 7fach und das 5fach gewässerte Baryumsalz gehen beim Digeriren mit Ammoniak, auf dem Wasser-

bade, in das $3^1/_2$fach gewässerte Salz über (K., *A.* 170, 178). — $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich aus der wässrigen Lösung beim Kochen körnig-krystallinisch aus. Das einmal ausgeschiedene Salz ist schwer löslich in Wasser. — $Cd_3(C_6H_5O_7)_2$. Das aus kalten Lösungen ausgeschiedene Salz ist amorph, wird bei einigem Stehen krystallinisch und hält $10H_2O$. Aus heifsen Lösungen wird ein amorpher Niederschlag mit $5H_2O$ erhalten, der beim Kochen unter Wasser schmilzt und nach mehrstündigem Erhitzen krystallinisch wird (K., *A.* 178, 309). Aus der ammoniakalischen Lösung des Salzes scheidet sich beim Abdampfen zunächst das Salz $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 18H_2O$ in Nadeln ab und dann das mikrokrystallinische Salz $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 27H_2O$ (K., *A.* 170, 184).

Borcitronensäure (SCHEIBE, *J.* 1879, 664). 2 Mol. Citronensäure vermögen 1 Mol. Borsäure in Lösung zu halten. Beim Verdunsten hinterbleibt Bordicitronensäure $C_{12}H_{15}(BO)O_{14} + H_2O$ (bei 80°), eine strahlig-krystallinische Masse. Sie ist zerfliefslich, inaktiv, bräunt Curcumapapier; wird durch Kochen mit Kalkwasser getällt. — Durch Versetzen der Lösung citronensaurer Alkalien mit Borsäure erhält man die Salze: $K.C_6H_6(BO)O_7 + H_2O$, — $K_2.C_6H_4(BO)_2O_7 + 2H_2O$, — $K_3.C_6H_5O_7.3HBO_2$ (unlöslich in Alkohol). — Das Salz $K.C_{12}H_{13}(BO)_2O_{14} + 2H_2O$ krystallisirt rhombisch. — $Mg.(C_6H_7O_7)_2.2HBO_2$, — $Mg_2(C_6H_6O_7)_2.4HBO_2$ und $Mg_3.(C_6H_5O_7)_2 + 6HBO_2$ sind glasige Massen (SCH.). — $Al(OH)(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (L.). — $Ce.C_6H_5O_7 + 3^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $Tl_3.C_6H_5O_7$ (KUHLMANN, *J.* 1862, 189). — $La.C_6H_5O_7 + 3^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128). — $Pb_2.C_6H_4O_7$. *Bildung:* Beim Kochen von Ammoniumcitrat mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 179); beim Kochen des Salzes $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$ mit Ammoniak (KÄMMERER, *A.* 170, 189). Amorph. Hält $2H_2O$ (K.), bei 100° $1H_2O$ (O.); — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$. *Bildung:* Beim Fällen alkoholischer Lösungen von Citronensäure und Bleizucker. Der Niederschlag ist amorph und hält $1H_2O$ (H.). Fällt man dreibasisches Natriumcitrat mit Bleinitrat und digerirt den Niederschlag längere Zeit mit viel überschüssigem Bleinitrat, so wird er krystallinisch und hält dann $3H_2O$ (K.). — $Pb.C_6H_6O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser und Ammoniak. — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (bei 100°) (OTTO); — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2.4PbO$ (KRUG, *A.* 127, 180).

$Sb.C_6H_5O_7 + K_3.C_6H_5O_7 + 2^1/_2H_2O$ (THAULOW, *A.* 27, 334). — $Bi.C_6H_5O_7$ (ROTHER, *J.* 1876, 564). Aus der Lösung des Salzes in warmem Ammoniak krystallisirt: $Bi.C_6H_5O_7.3NH_3 + 3H_2O$. BARTLETT (*Z.* 1865, 350) erhielt beim Eintrocknen der ammoniakalischen Lösung das Salz $Bi.C_6H_5O_7.NH_3 + 3H_2O$. — $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$. *Bildung:* Beim Erhitzen von Manganacetat mit Citronensäure (K.); — $Mn.C_6H_6O_7 + H_2O$ (H). Hält nur $^1/_2H_2O$ (K.); — $Mn_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$; — $Mn_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 18H_2O$ (K.). — $Mn.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (LANDRIN). — $Fe.C_6H_6O_7 + H_2O$. Farbloses Krystallpulver, unlöslich in Wasser, Essigsäure, Citronensäure (K., *A.* 170, 185). Beim Lösen von Eisenoxydhydrat in Citronensäure erhält man das in der Medicin verwendete Salz $Fe.C_6H_5O_7 + 1^1/_2H_2O$ (RIECKHER, *J.* 1873, 594). Nach SCHIFF, (*A.* 125, 147) entsteht zunächst das Salz $(FeO).C_6H_7O_7 + 2H_2O$, das bei 150° in $Fe.C_6H_5O_7$ übergeht. Letzeres Salz ist in Wasser löslich und hält unveränderte Citronensäure. — $Fe.C_6H_5O_7 + (NH_4)_3.C_6H_5O_7$. Grünes Salz wird in der Medicin verwendet; — $Fe.C_6H_5O_7 + (NH_4)_2.C_6H_6O_7$; — $Fe.C_6H_5O_7 + NH_4.C_6H_7O_7$ (ROTHER, *J.* 1876, 565; vrgl. RIECKHER, *J.* 1873, 595). — $(FeO)_2(NH_4).C_6H_5O_7 + 4H_2O$ (SCHIFF, *A.* 125, 148). — Beim Verdunsten einer Lösung von Eisenoxydulcitrat in Ammoniak an der Luft erhielt MÉHU (*J.* 1873, 570) das Salz $Fe_2(NH_4)_2(C_6H_4O_7)_2 + 3H_2O$. — $Fe(OH)(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2O$ (LANDRIN). — $Co_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$ (H.). Hält bei 100° noch $10H_2O$. — $Co(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIN). — $Ni_3.(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. Hält bei 100° $3H_2O$ (H.). — $Ni.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (L.). — $Cu_2.C_6H_4O_7 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung:* Beim Kochen einer Lösung von Kupferacetat mit Citronensäure (H.); beim Erhitzen von Trinatriumcitrat mit (2 Mol.) Kupfersulfat; auch aus Citronensäure und Kupfersulfat in sehr verdünnter Lösung (K.). — Grünes Krystallpulver. Verliert bei 100° $2H_2O$ und wird blau; bei 150° ist es wasserfrei (H.). — $Cu_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$ (K., *A.* 170, 187). — $Cu(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$ (L.). — $Ag_3.C_6H_5O_7$. Pulvriger Niederschlag (LIEBIG, *A.* 26, 118). — Zersetzt sich beim Kochen mit Ammoniak oder mit wenig Wasser, unter Abscheidung von Silber. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100° in Citronensäure und citronensaures Silberoxydul $Ag_6.C_6H_5O_7$. Letzteres löst sich langsam in Wasser mit weinrother Farbe (WÖHLER, *A.* 30, 2). — $Ag_2.C_6H_6O_7$ (RÖNNEFAHRT, *J.* 1876, 562); — $Ag_3.C_6H_5O_7.NH_3 + 1^1/_2H_2O$ (WÖHLER, *A.* 97, 18); — $Ag_2.Ca.C_6H_4O_7$ (CHODNEW, *A.* 53, 286.)

Methylcitronensäure $C_7H_{10}O_7 = C_6H_7O_7(CH_3)$. *Bildung.* Entsteht neben Dimethylcitronensäure und unterscheidet sich von Letzterer dadurch, dass ihr Calciumsalz in Wasser sehr löslich, und in Alkohol unlöslich ist. Dimethylcitronensaures Calcium ist in Alkohol leicht löslich (DEMONDESIR).

Dimethylcitronensäure $C_8H_{12}O_7 = C_6H_6O_7(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Citronensäuremethylester (ST. EVRE, *A.* 60, 325; DEMONDESIR, *A.* 80, 302).

Citronensaurer Methylester $C_9H_{14}O_7 = C_6H_5O_7(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Holzgeist mit Salzsäuregas (ST. EVRE, *A.* 60, 325).

Trikline Krystalle. Schmelzp.: 78,5—79°; siedet bei 283—287°, dabei theilweise in Wasser und Akonitsäureester zerfallend (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). Giebt mit PCl_5 Chlortricarballylsäuremethylester $C_6H_4ClO_6(CH_3)_3$.

Aethylcitronensäure $C_8H_{12}O_7 = C_6H_7O_7(C_2H_5)$. *Bildung* und *Darstellung*. Siehe Diäthylcitronensäure (CLAUS). Entsteht auch beim Kochen von Citronensäure mit Essigäther (KREITMAIR, *B.* 8, 737). — Kleine nadelförmige Säulen (CLAUS). PETRIEW u. EGHIS (*Ж.* 7, 159) beschreiben die Säure als ein dickes, nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$Na_2.C_8H_{10}O_7$ (bei 100°). Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Zerfliefst an der Luft (K.). — Das Baryum- und Bleisalz sind krystallinisch und im Wasser sehr leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_{10}O_7$. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, daraus in rhombischen Täfelchen krystallisirend (CLAUS). Ist nach PETRIEW u. EGHIS amorph und in Wasser unlöslich.

Diäthylcitronensäure $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_6O_7(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylcitronensäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureester, in Gegenwart von wenig Wasser (CLAUS, *B.* 8, 867). Man übergiefst das Produkt mit Aether und schüttelt es hierauf mit Wasser. Die wässrige Lösung wird auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Hierbei bleiben Natriumcitrat und ein Theil des äthylcitronensauren Salzes ungelöst. (Durch Lösen dieses Rückstandes in Wasser und Fällen mit Bleinitrat kann die Citronensäure daraus entfernt werden). Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten zunächst äthylcitronensaures Natrium, während das in Alkohol bedeutend löslichere diäthylcitronensaure Salz gelöst bleibt.

Die freie Säure scheint nicht zu krystallisiren. — $Na.C_{10}H_{15}O_7$ (bei 100°). Zerfliefst an der Luft. In absolutem Alkohol sehr leicht löslich. — Das Baryum- und Bleisalz sind syrupartige, in Wasser sehr leicht lösliche Massen.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Alkohol und Schwefelsäure (THÉNARD; MALAGUTI, *A.* 21, 267); beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Citronensäure mit HCl (HELDT, *A.* 47, 195; PEBAL, *A.* 98, 67). — *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Citronensäure in Alkohol mit Salzsäuregas, digerirt das Gemenge einige Stunden im Wasserbade und verdampft dann in einer offenen Schale die meiste Salzsäure. Die rückständige Masse wird mit Aether und verdünnter Potaschelösung geschüttelt, die Aetherschicht abgehoben, durch $CaCl_2$ entwässert und abdestillirt (CLAUS, *B.* 8, 867). — CONEN (*B.* 12, 1653) nimmt gleiche Theile Citronensäure und absoluten Alkohol, lässt nach dem Sättigen mit HCl 24 Stunden stehen und leitet dann Luft durch die Flüssigkeit; dann destillirt er aus dem Wasserbade, unter vermindertem Drucke und versetzt den Rückstand mit Wasser. Der gefällte Citronensäureester wird sofort im Vacuum destillirt. Die Waschwasser enthalten viel Citronenester, den man durch Schütteln mit Aether auszieht. Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 1,142 bei 21° (M.). Siedep.: 283° (MALAGUTI; CLAUS). Siedep.: 212—213° bei 30—35 mm; 230—233° bei 100 mm; 253—255° bei 200 mm (CONEN). Spec. Gew. = 1,1369 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (CONEN). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam und wenig Wasser in äthyl- und diäthylcitronensaures Salz über. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Aethers in starkem Alkohol entstehen Aethylcitronensäure und eine zweibasche Säure $C_6H_{10}O_6$ (?) (PETRIEW, EGHIS, *Ж*, 7, 157). — Geht beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr auf 100° in Akonitsäureester (?) über.

Teträthyläther $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_4O_7(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Triäthylesters mit Natrium und dann mit Jodäthyl (CONEN, *B.* 12, 1654). — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 290°; siedet unzersetzt bei 237—238° bei 145—150 mm. Spec. Gew.: = 1,1022 bei 20° (gegen Wasser von 4°). Kaum löslich in Wasser. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Citronensäure und Alkohol.

Isoamylcitronensäure $C_{11}H_{18}O_7 = C_6H_7(C_5H_{11})O_7$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren (gleicher Moleküle) von Citronensäure mit Isoamylalkohol bei 120° (BREUNLIN, *A.* 91, 318). Warzen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$(NH_4)_2C_{11}H_{16}O_7$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $Na.C_{11}H_{17}O_7$. — $K.C_{11}H_{17}O_7$. Nadeln. — $Ca(C_{11}H_{17}O_7)_2 + xH_2O$. Blätter. — $Pb_3(C_{11}H_{15}O_7)_2$.

Aethylisoamylcitronensäure $C_{13}H_{22}O_7 = C_6H_6(C_2H_5)(C_5H_{11})O_7$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von Isoamylcitronensäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas (BREUNLIN). — Dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack.

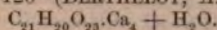
Citronensaures Glycerin. Bei 20stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Citronensäure und Glycerin auf 160° entsteht Citromonoglycerin $C_9H_{10}O_7 = C_6H_5(C_3H_5)O_7$, eine in Wasser unlösliche, glasige Masse, die bei der Behandlung mit Alkalien oder Bleioxyd in Glycerin und Citronensäure zerfällt (BEMMELEN, *J.* 1856, 603). — Erhitzt man

Citronensäure mit überschüssigem Glycerin auf 160—170°, so entsteht gelbbraunes Citrodiglycerin $C_{12}H_{18}O_{10} = (C_3H_5)_2O_3.C_6H_8O_7$. — Bei niederer Temperatur wird Glycerincitronensäure gebildet (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 313) erhielt beim Erhitzen gleicher Moleküle Glycerin und Citronensäure auf 160° eine fadenziehende Masse $C_9H_{14}O_9$, die sich sehr wenig in Wasser und Weingeist und gar nicht in Aether löste. Beim Erhitzen des Gemenges von Citronensäure und Glycerin auf 215° entstand der Körper $C_9H_{10}O_7$. Derselbe ist fest und löst sich nicht in Wasser, Alkohol oder Aether.

Citromannitan $C_{12}H_{14}O_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen (gleicher Moleküle) von Mannit mit Citronensäure auf 130—140° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether,

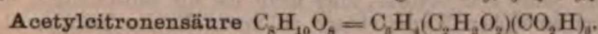
Dicitromannitan $C_{18}H_{20}O_{15}$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Mannit und 2 Mol. Citronensäure bei 140—150° (BEMMELEN). — Fest, indifferent. — Wirkt Citronensäure bei niederer Temperatur auf Mannit ein, so entsteht in Wasser lösliche Mannitcitronensäure.

Glukosecitronensäure $C_{21}H_{28}O_{23}$. *Bildung.* Aus Glukose und Citronensäure bei 120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 81).



$C_{21}H_{20}O_{23}.Ca_4 + H_2O$.

Salpetersaure Citronensäure $C_6H_7(NO_2)O_8$. *Bildung.* Beim Eintragen von entwässerter Citronensäure in ein Gemenge von 1 Thle. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. conc. Schwefelsäure. Man verdünnt das Gemenge vorsichtig mit Wasser, entfernt die gelöste Schwefelsäure durch $BaCO_3$, neutralisirt die Flüssigkeit mit K_2CO_3 und fällt die Salpetercitronensäure durch Bleiessig (CHAMPION, PELLET, *Bl.* 24, 448). — Unlöslich in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Giebt mit überschüssigem Barytwasser einen unlöslichen Niederschlag. — $Ba_3(C_6H_4NO_9)_2$. — $Pb_3(C_6H_4NO_9)_2$.



Acetylcitronensäure $C_8H_{10}O_8 = C_3H_4(C_2H_3O_2)(CO_2H)_3$.

Methylester $C_{11}H_{16}O_8 = C_3H_4(C_2H_3O_2)(CO_2.CH_3)_3$. *Bildung.* Aus citronensaurem Methylester und Chloracetyl (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Flüssig. Siedep.: 280—282°.

Aethylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_3H_4(C_2H_3O_2)(CO_2.C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Citronensäureäthylester und Chloracetyl (WISLICENUS, *A.* 129, 192). — Flüssig. Siedep.: 288° (cor.). Wird bei —20° nicht fest; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge vollkommen zerlegt in Alkohol, Essigsäure und Citronensäure.

Citronensäurechlorid. PCl_5 wirkt auf entwässerte Citronensäure zunächst nach der Gleichung ein: $C_6H_8O_7 + PCl_5 = C_6H_8O_6.Cl_2 + POCl_3$. Das Chlorid $C_6H_8O_6.Cl_2$ bildet feine Nadeln. Es zerfällt an feuchter Luft unter Bildung von HCl und Citronensäure. Erhitzt man es auf 100°, so zersetzt es sich in Salzsäure und Akonitsäure $C_6H_6O_6$. Beim Erwärmen des Chlorids $C_6H_8O_6Cl_2$ mit PCl_5 entsteht ein Oel, vermuthlich Citrylchlorid $C_6H_5O_4.Cl_3$; wenigstens zerfällt das Oel durch Wasser in Salzsäure und Citronensäure. Durch weitere Einwirkung von PCl_5 geht das Oel in eine kirschrothe Flüssigkeit über, vielleicht Akonitsäurechlorid $C_6H_3O_3.Cl_3$ (PEBAL, *A.* 98, 71).

Citronensäureamide. Durch Erwärmen von Citronensäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 75—100° erhielt SARANDINAKI (*B.* 5, 1101) ein amorphes, grünes, hygroskopisches Pulver, das er als Citramethan $C_6H_5O_4(NH_2)_2(OC_2H_5)$ bezeichnet. Es löst sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. — Bleibt Citronensäureäthylester längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in luftdicht verschlossenen Gefäfsen stehen, so werden warzenförmige Krystallaggregate erhalten, die nur oberflächlich grün gefärbt sind und der Formel $C_6H_4O_3(NH_2)_4$ entsprechen. In höherer Temperatur entstehen grün oder blau gefärbte Lösungen (KÄMMERER, *B.* 8, 736).

Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$. *Bildung.* Bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Akonitsäure $C_6H_6O_6$ (PAWOLLECK, *A.* 178, 155). — *Darstellung.* Man neutralisirt die Lösung von 174 g Akonitsäure in 1 Liter Wasser nahezu mit Soda und giebt unter guter Kühlung allmählich 55 g unterchloriger Säure (mit Quecksilberoxyd und Chlor bereitet) gelöst in 1 Liter Wasser hinzu. Nach einigen Stunden fällt man das gelöste Quecksilber durch H_2S aus, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether.

Aeufserst unbeständiger Syrup. Die Salze zerfallen bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von Chlormetallen. Die Säure zersetzt sich, schon beim Kochen mit Wasser, theilweise in Salzsäure und Oxycitronensäure $C_6H_8O_8$. Vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Kalkmilch oder Aetzbaryt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam scheint eine Säure von der Zusammensetzung der Citronensäure zu entstehen.

Isocitronensäure $C_6H_8O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäureäthylester

mit alkoholischem Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Produktes mit Kalilauge (MORAWSKI, *J.* 1873, 593). — Prismatische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser. Krystallisirt wasserfrei. Giebt beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Niederschlag. — Das Silbersalz reducirt sich beim Kochen leichter als Silbercitrat.

3. **Hydromekonsäure** $C_7H_{10}O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mekonsäure $C_7H_4O_7$ mit Natriumamalgam (KORFF, *A.* 138, 191). — Syrup. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (Unterschied von Mekonsäure). Zersetzt sich völlig beim Erhitzen. Wird von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen. Auch HJ ist ohne Wirkung. Zweibasische Säure; die Salze sind amorph.

$Ba.C_7H_8O_7$. Pulver, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_7H_8O_7.PbO + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer neutralen Lösung der Säure mit basischem Bleiacetat. — Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkaliacetaten. — $Ag_2.C_7H_8O_7 + H_2O$. Körniger Niederschlag, löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol. Scheidet beim Kochen mit NH_3 metallisches Silber ab.

LV. Säure $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **Säure** $C_6H_6O_7$.

Bildung. Bei mehrwöchentlichem Durchleiten von Ozon durch eine Lösung von (1 Mol.) Pyrogallol und (3 Mol.) Aetzkali in Wasser (BOEKE, *B.* 6, 486). Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerlegt man mit H_2S und giebt zur freien Säure Barythydrat, aber nicht bis zur vollständigen Sättigung. Man filtrirt von einem amorphen Niederschlage ab und fällt den gelösten Baryt durch Schwefelsäure. — Bräunlicher, stark saurer Syrup, in dem kleine Krystalle vorkommen. Neutralisirt man die Säure nahezu mit Baryt und erwärmt die Lösung, so scheidet sich das Salz $Ba.C_6H_4O_7$ ab.

2. **Acettricarballylsäure** $C_8H_{10}O_7 = CH_3.CO.C(CH_2.CO_2H)_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von Natriumacetbernsteinsäureester mit Chloressigester. $CH_3.CO.CNa(CH_2.CO_2.C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5 = NaCl + CH_3.CO.C(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ (MIEHLE, *A.* 190, 323). — Acettricarballylsäuretriäthylester ist flüssig und siedet unter starker Zersetzung bei 280—300°. Beim Kochen mit conc. alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt er vollständig in Alkohol, Essigsäure und Tricarballylsäure. $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3 + 4KHO = 3C_2H_5(OH) + C_2H_3O_2K + C_6H_5O_6.K_3$.

3. **Säure** $C_9H_{12}O_7$.

Bildung. Bei der Oxydation von Campher mit Salpetersäure (KACHLER, *A.* 191, 153). — *Darstellung.* Siehe Hydrooxycamphoronsäure S. 647. — Die freie Säure hinterbleibt nach dem Eindampfen als ein sehr saurer Syrup, der sich zuletzt mit federartigen Krystallen erfüllt.

$Ba(C_9H_{11}O_7)_2 + 6H_2O$. Krystallpulver, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, fällt aber nicht Silberlösung. Auf Zusatz von Kupferacetat bleibt die Lösung klar: beim Kochen erfolgt eine blaugrüne Ausscheidung von $Cu(C_9H_{11}O_7)_2.6CuO$, die beim Erkalten vollkommen verschwindet.

4. **Aeskuletinsäure** $C_9H_{12}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Aeskuletin $C_9H_6O_4$ mit Baryt (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678).

$Ba(C_9H_{11}O_7)_2$. — $(C_9H_{10}O_6)_6.5PbO$.

Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

LVI. Säuren $C_nH_{2n}O_8$.

Triglykolsäure $C_6H_{12}O_8$. *Bildung.* Lässt man unterchlorige Säure auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod einwirken, ohne dabei zu kühlen, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es entsteht eine jodhaltige Säure, welche beim Kochen mit $CaCO_3$ zunächst Krys-

talle des Salzes $(C_6H_9O_8)_2Ca_3$ liefert (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 507). — Die freie Säure ist halbflüssig, in Wasser und Aether löslich. Bei 140° verliert sie Wasser und verwandelt sich in eine feste krystallinische Säure $C_6H_8O_6$. — $Ca_3.(C_6H_9O_8)_2$. Feine Nadeln. — $Ba_3.(C_6H_9O_8)_2 + 2H_2O$. Prismen, in Wasser ziemlich löslich.

LVII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

Säuren $C_6H_{10}O_8$.

1. **Zuckersäure** $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Rohrzucker, Glukose (TROMMSDORFF, *A.* 8, 36; GUÉRIN, *A.* 8, 24) oder Milchzucker (LIEBIG, *A.* 113, 4) mit Salpetersäure (Vrgl. HESS, *Berz. Jahresb.* 18, 277; THAULOW, *A.* 27, 113). — *Darstellung.* Man erwärmt 2 Thle. Zucker mit 7 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,27) bis zur beginnenden Gasentwicklung, dann lässt man die Flüssigkeit sich bis auf 60° abkühlen und erhält sie bei dieser Temperatur, bis Bräunung eintritt. Die Masse wird mit wenig Wasser verdünnt, von der auskrystallisirten Oxalsäure abgesogen und das Filtrat erst mit K_2CO_3 und dann mit Essigsäure übersättigt. Nach einigen Wochen oder Monaten krystallisirt saures zuckersaures Kalium, das man aus Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlauge liefert noch mehr von diesem Salz, aber gemengt mit Oxalat. Man löst dieses Gemenge in heifsem, essigsäurehaltigem Wasser, fällt mit Calciumacetat, filtrirt und verdampft das Filtrat, nachdem man es mit NH_3 übersättigt hat. Es scheidet sich zuckersaures Calcium aus, das man in das saure Kaliumsalz überführt (HEINTZ, *J.* 1858, 251).

Erstarrt im Vacuum, über Schwefelsäure, zu einer spröden Masse, die an der Luft sofort Wasser anzieht und klebrig wird (HEINTZ, *A.* 51, 185). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether (H.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure oxydirt (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Giebt beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure. — Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. — Bei anhaltendem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine Säure $C_4H_4O_3$ (?) (HEINTZ, *J.* 1860, 260). — Beim Schmelzen mit Aetzkali werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140—150° wird wenig Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet (DE LA MOTTE, *B.* 12, 1572). — Das Kalisalz mit (6 Mol.) PCl_5 erwärmt, liefert Chlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ (DE LA MOTTE; BELL, *B.* 12, 1272). — Zuckersaures Ammoniak zerfällt bei 160° glatt in CO_2, NH_3 und Pyrrol. $C_6H_8O_8(NH_4)_2 = C_4H_5N + 2CO_2 + NH_3 + 4H_2O$ (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962). Ebenso zerfällt das Aethylaminsalz in CO_2 und Aethylpyrrol $C_4H_4(C_2H_5)N$. Zuckersaures Kali wird durch Caseïn nicht in Gährung gebracht (DESSAIGNES, *J.* 1854, 405). — Die Zuckersäure ist eine zweibasisch-6atomige Säure. Ihre neutralen Alkalisalze sind zerfliefslich, die sauren Alkalisalze sind wenig löslich und krystallisiren gut.

Salze: THAULOW; HESS; HEINTZ, *A.* 51, 187; LIEBIG.

$NH_4.C_6H_9O_8$ (HESS; HEINTZ). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,22 Thle. und bei 100° 24,35 Thle. Salz (GUÉRIN). — Ein saures Natronsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden (HEINTZ). — $K.C_6H_9O_8$. Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 404). Löslich in 88—90 Thln. Wasser von 7° (HEINTZ; *Berz, J.* 25, 473). — $K_2.C_6H_8O_8$. Sehr leicht löslich, krystallisirt schwer (HEINTZ). — $Mg.C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HEINTZ). — $Ca.C_6H_8O_8 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich kaum in kochendem Wasser. — $Sr.C_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (LIEBIG). — $Ba.C_6H_8O_8$. Schwer löslich in Wasser (HEINTZ). — $Zn.C_6H_8O_8 + H_2O$ (TH.; HEINTZ). Unlöslich in kaltem Wasser. — $Cd.C_6H_8O_8$ (HEINTZ). — $Pb.C_6H_8O_8$ (bei 80°). *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung des sauren Ammoniaksalzes in starker Essigsäure mit einer essigsauren Bleizuckerlösung (HEINTZ, *J.* 1860, 261); — $Pb_3.C_6H_4O_8$. *Bildung.* Beim Kochen des neutralen Salzes mit Bleiessig oder eines neutralen Alkalisalzes mit Bleiessig (LIEBIG; HEINTZ; vrgl. HESS); — $Pb.C_6H_8O_8 + PbCl_2$ (HEINTZ, *J.* 1859; 291). — $Bi_2.C_6H_4O_8 + 2H_2O$ (HEINTZ). — $Ag_2.C_6H_8O_8$.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2C_6H_8O_8$. *Darstellung.* Man löst die Verbindung mit $CaCl_2$ in wenig Wasser und fällt mit Na_2SO_4 und Alkohol. Das Filtrat wird im Vacuum verdunstet und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen (HEINTZ, *J.* 1858, 252). — Bitter schmeckende Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

$2C_6H_8(C_2H_5)_2O_8 + CaCl_2$. *Darstellung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von zuckersaurem Kalk in absoluten Alkohol (HEINTZ, *J.* 1858, 252)

Rhombische Säulen. Unlöslich in Aether. Wird von heifsem Wasser in Alkohol, $CaCl_2$ und Zuckersäure zerlegt.

Amid (Saccharamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zuckersäureester (HEINTZ, *J.* 1859, 290).

Amorphes Pulver, löslich in Wasser, etwas löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch kochendes Wasser in zuckersaures Ammoniak verwandelt.

Diacetylzuckersäureanhydrid $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4(C_2H_3O_2)_2O(CO)_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Zuckersäure oder Zuckersäureester mit Chloracetyl (BALTZER, *A.* 149, 238). $C_6H_{10}O_8 + 4C_2H_3OCl = C_{10}H_{10}O_8 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$. — Feine Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol; wenig löslich in Aether.

Tetracetylzuckersäureäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_4H_4(C_2H_3O_2)_4.(CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureesters und Chloracetyl in der Kälte (BALTZER, *A.* 149, 241). — Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

2. **Schleimsäure** $C_4H_4(OH)_4.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker (SCHEELE), Pflanzenschleim und Gummiarten (FOURCROY, VAUQUELIN), Dulcit (LAURENT, *A.* 76, 359) und Melitose (BERTHELOT) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Han erwärmt gelinde 1 Thl. Milchzucker mit 4 Thln. roher Salpetersäure. Nach beendeter stürmischer Gasentwicklung wird kurze Zeit gekocht und die beim Erkalten ausgeschiedene Schleimsäure abfiltrirt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas Schleimsäure, zuletzt bleiben Oxalsäure und Weinsäure in der Mutterlauge (SCHWANERT, *A.* 116, 265).

Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied von Zuckersäure). Unlöslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Wasser in die isomere Paraschleimsäure über. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyroschleimsäure $C_5H_4O_3$. Schleimsaures Ammoniak liefert bei der trocknen Destlllation Pyrrol C_4H_5N, Carbopyrrolamid, CO_2 und NH_3. Bei der Destillation des Methylaminsalzes erhäit man Methylpyrrol und Dimethylcarbopyrrolamid und bei der Destillation des Aethylaminsalzes Aethylpyrrol, Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthyldicarbopyrrolamid. Das Diäthylamin-, Tryäthylamin- und Diisoamylaminsalz geben aber beim Erhitzen die freien Basen (Diäthylamin u. s. w.) ab (BELL, *B.* 10, 1866). — Verhalten des schleimsauren Anilins und Toluidins: siehe Anilin resp. Toluidin. — Schleimsäure wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Traubensäure (ohne Beimengung von Weinsäure?) oxydirt (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird etwas Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet (CRUM-BROWN, *A.* 125, 19). — Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das Chlorid der Dichlormukonsäure $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$. — Geht beim Erhitzen mit höchst concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 100—150° in Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ über. — Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Oxalsäure (GAY-LUSSAC, *P.* 17, 171). — Schleimsaurer Kalk, mit Fleisch in Berührung, gährt und erzeugt dabei CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und wenig Buttersäure (RIGAULT, *J.* 1860, 263). — Zweibasisch-6atomige Säure.

Salze: HAGEN, *A.* 64, 349; JOHNSON, *A.* 94, 225. — $NH_4.C_6H_9O_8$ (J.). Nadeln. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz; — $(NH_4)_2.C_6H_8O_8$ (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 63, 91). — $(N[C_2H_5]H_3)_2.C_6H_8O_8 + 8H_2O$. Schiefe rhombische Prismen (BELL, *B.* 10, 1861). — $Na.C_6H_9O_8 + 3^1/_2H_2O$ (J.); — $Na_2.C_6H_8O_8 + 4^1/_2H_2O$ (H.). Grofse trikline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1878, 727). Verliert bei 100° $4H_2O$. Bei raschem Abdampfen krystallisirt das Salz mit $^1/_2H_2O$. — $K.C_6H_9O_8 + H_2O$ (H.). Leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz. — $K_2.C_6H_8O_8$. Krystallkörner (H.). — $Mg.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag (H.). — $Ca.C_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag, löslich in Essigsäure (H.). — $Ba.C_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (H.). — $Pb.C_6H_8O_8 + H_2O$ (bei 100°). Körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Wird bei 150° zimmtbraun und wasserfrei; — $Pb_2.C_6H_4O_8$. *Bildung.* Beim Kochen von Schleimsäure mit Bleiessig (KRUG, *J.* 1861, 368; vrgl. MALAGUTI; HAGEN). — $Fe.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°) (H.). — $Cu.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Bläulichweifses Pulver (H.). — $Ag_2.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Weifser Niederschlag.

Methylester $C_8H_{14}O_8 = (CH_3)_2.C_6H_8O_8$. *Darstellung.* Wie der Aethylester (MALAGUTI). — Krystalle. Fängt bei 165° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2.C_6H_8O_8$. *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Schleimsäure mit 4 Thln. Vitriolöl, bis das Gemenge schwarz geworden ist, lässt erkalten und giebt 4 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,814) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 63, 86). — Kann nicht durch Behandeln von Schleimsäure mit Alkohol und HCl dargestellt werden (LIMPRICHT, *A.* 165, 254).

Vierseitige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 158°. Löslich in 44 Thln. Wasser von 20° und in 156 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,814) bei 15,5°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, H_2O, Alkohol und Brenzschleimsäure.

Aethylschleimsäure $C_8H_{14}O_8 = C_6H_9O_8(C_2H_5)$. *Bildung.* Wurde von MALAGUTI

(*Berz. Jahresb.* 27, 512) als Nebenprodukt der Bereitung von neutralem Ester erhalten. LIMPRICHT, (*A.* 165, 255) erhielt den Körper durch Kochen des neutralen Esters mit Alkohol. — Krystalle. Hält, bei 50° getrocknet, $3H_2O$ (L.). Leicht löslich in Wasser, und Alkohol (L); schwer in Alkohol (M.). Schmilzt unter 100° (L).

$NH_3.C_8H_{14}O_8$. Giebt mit Salzen von Ba, Sr, Pb, Cu und Ag Niederschläge (M.).

Isoamylschleimsäure $C_{11}H_{20}H_8 = C_6H_9O_8(C_5H_{11})$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Mischung von Isoamylalkohol und Vitriolöl mit rauchender Salzsäure (JOHNSON, *J.* 1855, 470). — Nadeln oder undeutliche Krystalle. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Amid (Mucamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Aethylesters mit Ammoniak (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 27, 513). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,589 bei 13,5°. Etwas löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der trocknen Destillation Carbopyrrolamid, CO_2, NH_3, Paracyan und etwas Brenzschleimsäure.

Tetracetylschleimsäureester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_4(C_2H_3O)_4O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Schleimsäureäthylester und Chloracetyl bei 100° (WERIGO, *A.* 129, 195). — Nadeln. Schmelzp. 177°. Wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Löslich in 244 Thln. Alkohol (von 95%) bei 17°. Etwas löslich in kochendem Wasser. Destillirt unter theilweiser Zersetzung.

Paraschleimsäure. *Darstellung.* Man dampft eine Lösung von Schleimsäure in kochendem Wasser ab, löst den Rückstand in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft verdunsten (MALAGUTI, *A.* 15, 179).

Krystallrinden. 100 Thle. kochendes Wasser lösen 5,8 Thle. und bei gewöhnlicher Temperatur 1,36 Thle. auf. Löslich in Alkohol. Geht beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in gewöhnliche Schleimsäure über. Verhält sich bei der trocknen Destillation wie Schleimsäure. — Die Salze sind in Wasser löslicher als jene der Schleimsäure, mit Ausnahme des neutralen Ammoniaksalzes. Vom neutralen paraschleimsauren Natrium lösen 100 Thle. Wasser bei 19° 1,225 Thle. Salz (von schleimsaurem Natrium nur 0,819 Thle.) Beim Kochen mit Wasser gehen die paraschleimsauren Salze in schleimsaure Salze über.

LVIII. Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

1. Desoxalsäure $C_5H_6O_8 = \begin{matrix} C(OH).(CO_2H)_2 \\ CH(OH).(CO_2H) \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäthylester entstehen flüssiger und krystallisirter Desoxaläthylester (LÖWIG, *J.* 1861, 599). — *Darstellung.* Man übergießt 2½—3 procentiges Natriumamalgam mit dem gleichen Volumen Oxaläther, schüttelt wiederholt und kühlt das (in Cylindern befindliche) Gemenge mit Wasser ab. Dann schüttelt man die Masse wiederholt mit Aether aus, gießt den Aether ab und schüttelt ihn so oft mit kleinen Mengen Wasser, als noch schmierige Massen abgeschieden werden. Die ätherische Schicht wird destillirt und der Rückstand stehen gelassen. Es krystallisirt Desoxalsäureester (LÖWIG). — Zur Darstellung der freien Säure versetzt man den Aethylester mit concentrirter Kalilauge, übersättigt die Lösung schwach mit HNO_3, fällt mit Bleinitrat und zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S. Die Lösung der freien Säure wird über H_2SO_4 verdunstet.

Zerfließliche, krystallinische Masse. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $1H_2O$ (KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 153). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser über 45° in CO_2 und Traubensäure. $C_5H_6O_8 = CO_2 + C_4H_6O_6$ (vergl. KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 157).

$Na_3.C_5H_3O_8$. Zersetzt sich bei 130°. — $K_2.C_5H_4O_8$. Krusten. Löslich in 19,4 Thln. Wasser von 16°; — $K_3.C_5H_3O_8$. Gummiartig; wird bei längerem Stehen über H_2SO_4 krystallinisch. — $Ca_3(C_5H_3O_8)_2 + 3H_2O$. Pulvriger Niederschlag. — $Ba_3(C_5H_3O_8)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser (KLEIN). — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2 + H_2O$ (bei 100°); — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2.4PbO$. — $Ag_3.C_5H_3O_8$ Niederschlag.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_3.C_5H_3O_8$. Trikline Krystalle. Schmelzp.: 85°. Löslich in 10 Thln. Wasser von 16°. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit wässriger Salz- oder Schwefelsäure auf 100° in Alkohol, CO_2 und Traubensäure (LÖWIG, *J.* 1861, 605).

Bei der Darstellung von Desoxalester wird, außer der krystallinischen Modifikation desselben, auch noch eine ölige Modifikation erhalten. Beim Kochen derselben mit concentrirter Salzsäure soll eine syrupartige Traubensäure entstehen, welche mit

Kali kein schwer lösliches saures Salz bildet. — Bei längerem Stehen des öligen Esters unter einer Glasglocke schied sich etwas Tartronsäure $C_3H_4O_5$ aus (BRUNNER, *B.* 12, 547).

Isoamylester $C_{20}H_{36}O_8 = (C_5H_{11})_3.C_5H_3O_8$. *Bildung.* Aus **Oxalsäureisoamylester** und Natriumamalgam (GERDEMANN, *Z.* 1865, 50). — Oelig.

Diacetyldesoxaläthylester $C_{15}H_{22}O_{10} = C_5H(C_2H_3O)_2O_8(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Desoxalester und Chloracetyl (BRUNNER, *B.* 12, 543) oder **Essigsäureanhydrid** (KLEIN). — Oelig.

Beim Behandeln von Desoxalsäure-Aethylester mit alkoholischem **Ammoniak** entsteht ein rothbraunes, amorphes Pulver $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$ (bei 100°), das in Wasser sehr leicht löslich ist (BRUNNER).

Nach BRUNNER (*B.* 3, 974) kommt dem krystallisirten **Desoxalsäureäthylester** die Formel $C_6H_5O_9(C_2H_5)_3$ zu, und spaltet sich die freie Desoxalsäure sofort in **Traubensäure** und Glyoxylsäure: $C_6H_8O_9 = C_4H_6O_6$ (Traubensäure) $+ C_2H_2O_3$ (Glyoxylsäure). Stellt man desoxalsaures Kalium dar und verdampft Dieses mit Essigsäure, so soll die Desoxalsäure in die LÖWIG'sche Säure $C_5H_6O_8$ und in Essigsäure(?) zerfallen: $2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2$. KLEIN (*J. pr.* [2] 20, 146) fand alle Angaben LÖWIG'S bestätigt und erhielt bei der Zerlegung von Desoxalsäure keine Glyoxylsäure.

2. **Oxycitronensäure** $C_6H_8O_8 = C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$ mit Basen (Kalk) (PAWOLLECK, *A.* 178, 157). — Trocknet über H_2SO_4 zu einer zähen, zerfließlichen Masse ein, die sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löst. Dreibasische Säure. Die Kalisalze krystallisiren nicht.

$Ca_3(C_6H_5O_8)_2 + 9H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure. Verliert erst bei 210° alles Wasser. — $Ba_3(C_6H_5O_8)_2 + 5H_2O$. Amorphes Pulver, in Wasser noch schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Cd_2.C_6H_4O_8 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln; sehr wenig löslich in Wasser.

LIX. Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

1. **Acetylentetracarbonsäure** $C_6H_6O_8 = \begin{matrix} CH(CO_2H)_2 \\ CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Der **Aethylester** $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Natriummalonsäureester. $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_4$ (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 600). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 75°. Siedep.: 305°. Chlor wirkt erst bei 200° auf den Ester ein und dann unter Abspaltung von CO_2 (CONRAD, *B.* 14, 618).

2. **Isoallylentetracarbonsäure** $C_7H_8O_8 = (CH_2.CO_2H)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumäthenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, *B.* 13, 2163). $(CH_2.CO_2.C_2H_5).CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 = (CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$. — Die freie Säure bildet langgestreckte Prismen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 151° glatt in CO_2 und Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$. Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Bleisalz ein krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{15}H_{24}O_8 = (C_2H_5)_4.C_7H_4O_8$. Flüssig; siedet unzersetzt bei 199—201° bei 25 mm und unter geringer Zersetzung bei 293—296° (bei 725 mm). Spec. Gew. = 1,102 bei 15°.

LX. Säuren mit 9 Atomen Sauerstoff.

1. **Leukonsäure** $C_5H_8O_9$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf eine Lösung von krokonsaurem Alkali (WILL, *A.* 118, 183). $C_5H_2O_5$ (Krokonsäure) $+ O + 3H_2O = C_5H_8O_9$. — Dicker Syrup, der gummiartig eintrocknet. Bleibt bei 100° unverändert; geht, in höherer Temperatur, in Krokonsäure über. Wird von **Reduktionsmitteln** zu Krokonsäure reducirt: mit $(NH_4)_2S$ entsteht krokonsaures **Ammoniak**. Liefert mit Zink Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$ (LERCH, *A.* 124, 40).

$K.C_5H_7O_9$. Amorph, schwer löslich in Wasser (W.). — $Ba_3(C_5H_5O_9)_2$ (im Vacuum über H_2SO_4). Flockiger, gelblich weißer Niederschlag (W.). — $Pb_3(C_5H_5O_9)_2$. Blassgelber Niederschlag. — $Ag_3.C_5H_5O_9$.

2. Isodulcitsäure $C_6H_{10}O_9$. *Bildung.* Beim Kochen von Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) (MALIN, *A.* 145, 197). Man verdampft die Lösung im Wasserbade, neutralisirt den Rückstand mit Kalk, fällt die filtrirte Lösung des Kalksalzes mit Bleizucker und zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S. — Körnige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

$Ca.C_6H_8O_9$ (bei 120°). Löslich in viel Wasser. — $Ba.C_6H_8O_9$ (bei 120°). Krystallinisch. — $Cd.C_6H_8O_9$ (bei 120°). Undeutlich krystallinisch. — $Pb_2.C_6H_6O_9$.

3. Desoxalsäure $C_6H_8O_9$ (von BRUNNER) s. S. 663.

LXI. Säuren mit 10 Atomen Sauerstoff.

Säuren aus Kohlenoxydkalium (LERCH, *A.* 124, 24). Kohlenoxydkalium $(CO.K)_x$ oxydirt sich bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit und erzeugt Dihydro-, Hydrocarboxylsäure, Carboxylsäure, Rhodizonsäure und schliefslich Krokonsäure und Oxalsäure. Behandelt man unverändertes Kohlenoxydkalium mit verdünnter Salzsäure, so entsteht Trihydrocarboxylsäure.

Trihydrocarboxylsäure $C_{10}H_{10}O_{10}$. *Bildung.* Beim Behandeln von frischem Kohlenoxydkalium mit Salzsäure; bei der Reduktion von Dihydrocarboxylsäure $C_{10}H_8O_{10}$ mit HJ, H_2S oder Zink und Schwefelsäure.

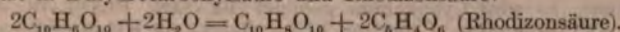
Weifse Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als in Alkohol. Die Lösungen färben sich an der Luft roth unter Bildung von Dihydrocarboxylsäure. Die Salze sind meist unlöslich und färben sich an der Luft rothschwarz oder roth.

Dihydrocarboxylsäure $C_{10}H_8O_{10}$. *Bildung.* Behandelt man mit Alkohol gereinigtes, noch schwarzes Kohlenoxydkalium mit salz- oder schwefelsäurehaltigem Weingeist, so entsteht, bei Luftzutritt, eine rothe Lösung, die beim Abdampfen schwarze Krystalle des Kaliumsalzes liefert.

Die freie Säure bildet schwarze, metallglänzende, monokline Krystalle, die sich an der Luft nicht verändern. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Geht durch Oxydation in Hydrocarboxylsäure, durch Reduktion in Trihydrocarboxylsäure über. — Die Alkalisalze sind krystallisirbar, schwarz, in Wasser löslich, die andern Salze sind blaue oder rothe Niederschläge. Alle Salze sind sehr leicht zersetzbar und können nur bei Luftabschluss rein erhalten werden. — $Pb_2.C_{10}H_4O_{10} + 2PbO$.

Hydrocarboxylsäure $C_{10}H_6O_{10}$. *Bildung.* Wurde zufällig erhalten bei einer Darstellung von Dihydrocarboxylsäure aus zum Theil schon verändertem Kohlenoxydkalium.

Rothbraune bis schwarzbraune Nadeln. Löslich in Alkohol. Wird von Wasser augenblicklich zersetzt in Dihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure:



$$2C_{10}H_6O_{10} + 2H_2O = C_{10}H_8O_{10} + 2C_5H_4O_6 \text{ (Rhodizonsäure).}$$

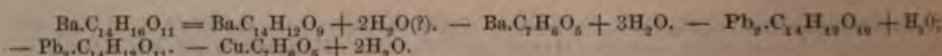
Carboxylsäure $C_{10}H_4O_{10} = C_6O_2(CO_2H)_4$. *Bildung.* Die freie Säure ist nicht bekannt; aus ihren Salzen abgeschieden, geht sie sofort in Rhodizonsäure über: $C_{10}H_4O_{10} + 2H_2O = 2C_5H_4O_6$. Die Salze entstehen durch Oxydation der Salze der Trihydro-, Dihydro- und Hydrocarboxylsäure. — $(NH_4)_3.C_{10}HO_{10}$. Krystallisirt. — $K_3.C_{10}HO_{10}$. Grüne Krystalle; — $K_4.C_{10}O_{10}$.

Oxycarboxylsäure $C_{10}H_{26}O_{22}$ (?). *Bildung.* Bei der Behandlung von Trihydro-, Dihydrocarboxylsäure und Carboxylsäure mit Chlor oder Salpetersäure (LERCH, *A.* 124, 34).

Schiefe, rhombische Prismen. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure. Geht beim Erhitzen auf 100° in Dihydrocarboxylsäure über.

LXII. Säuren mit 11 Atomen Sauerstoff.

1. Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Glucinsäure, beim Kochen von Glukose mit Barytwasser (REICHARDT, *J.* 1870, 843). Hierbei schlägt sich saccharumsaures Baryum nieder, während die Glucinsäure gelöst bleibt. — Gelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkler.


$Ba.C_{14}H_{16}O_{11} = Ba.C_{14}H_{12}O_9 + 2H_2O$(?). — $Ba.C_7H_6O_5 + 3H_2O$. — $Pb_2.C_{14}H_{12}O_{10} + H_2O$; — $Pb_3.C_{14}H_{12}O_{11}$. — $Cu.C_7H_6O_5 + 2H_2O$.

2. Apoglucinsäure $C_{18}H_{22}O_{11}$ (oder $C_{18}H_{20}O_{10}$?). *Bildung.* Glucinsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Apoglucinsäure (MULDER, *A.* 36, 260), Ameisensäure und Essigsäure (REICHARDT, *J.* 1870, 845). — Braun, amorph; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Formel: $C_{18}H_{22}O_{11}$ (bei 100°) (R.); $C_{18}H_{20}O_{10}$ (bei 120°) (M.), $C_{18}H_{18}O_9$ (bei 140°) (R.). — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

Salze: MULDER. — $Ca.C_{18}H_{18}O_{10}$ (bei 130°). Braun, amorph. Löslich in Wasser. — $Pb.C_{18}H_{16}O_9$ (bei 140°). — $Ag_2.C_{18}H_{18}O_{10}$.

LXIII. Säure mit 12 Atomen Sauerstoff.

Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Glukose mit Kalk (PÉLIGOT, *A.* 30, 75); beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, *A.* 36, 259). Entsteht, neben Saccharumsäure, beim Kochen von Glukose mit Barytwasser (REICHARDT, *J.* 1870, 844). Beim Kochen von Gerbsäure mit Baryt (KAWALIER, *J.* 1858, 257). — Honigartige Masse. Ist über H_2SO_4 getrocknet: $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O$ (R.); $C_{16}H_{24}O_{12}$ (M.); $C_{16}H_{26}O_{13}$ (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Ameisensäure, Essigsäure und Apoglucinsäure. Geht beim Kochen mit starken Säuren in Huminsäure über.

Salze: REICHARDT. — $Na_3.C_{24}H_{33}O_{20} + 4H_2O$. — $Mg_2.C_{12}H_{16}O_{11} + 3H_2O$. — $Ca.C_{24}H_{32}O$[illegible] $+ 5H_2O$; — $Ca_3.C_{24}H_{30}O_{18} + H_2O$ (M.). — $Ba_3.C_{24}H_{32}O_{21} + 6H_2O$. — $Pb_3.C_{12}H_{16}O_{12}$ (bei 150°); $Pb_3.C_{24}H_{30}O_{18}.3PbO$ (M.). — $Al_2.C_{24}H_{32}O_{21} + 3H_2O$. — $Fe_3.C_{24}H_{32}O_{21} + 6H_2O$. —

D. Cyanverbindungen.

Vorkommen. Die Cyangruppe ist in einigen natürlich vorkommenden Verbindungen (Amygdalin...) enthalten. — *Bildung.* Alle stickstoffhaltigen, organischen Körper geben beim Glühen mit Natrium Cyannatrium (Reaktion auf Stickstoff). Statt des Natriums (oder Kaliums) kann ein Gemisch, das Kalium zu liefern im Stande ist, benutzt werden. Daher bildet sich Cyankalium beim Schmelzen von stickstoffhaltiger Kohle mit Potasche. Auch der freie Stickstoff kann zur Cyanbildung dienen: glüht man ein Gemenge von Potasche und Kohle im Stickstoffstrome, so wird Cyankalium gebildet (BUNSEN, PLAYFAIR, *J. pr.* 42, 397; RIEKEN, *A.* 79, 77; DELBRÜCK, *J.* 1847/48, 473). Baryt, mit Kohle gemengt, liefert beim Glühen im Luftstrome viel Cyanbaryum (MARGUERITTE, SOURDEVAL, *J.* 1860, 224). — Ammoniak über ein glühendes Gemenge von Potasche und Kohle geleitet, erzeugt Cyankalium (SCHEELE). Beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen entstehen Cyanammonium und Wasserstoff (LANGLOIS, *A.* 38, 64) $C + 2NH_3 = CN.NH_4 + H$, (vrgl. WELTZIEN, *A.* 132, 224). Daraus erklärt sich das Auftreten von Cyanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken. — Ammoniakgas und CO oder die Oxyde des Stickstoffes, mit Kohlenwasserstoffen über erhitzten Platinschwamm geleitet, erzeugen Cyanammonium (KUHLMANN, *A.* 38, 62): $CO + 2NH_3 = NH_4.CN + H_2O$. Beim Brennen von ammoniakhaltigem Leuchtgas entsteht Cyanammonium (LE VOIR, *J.* 1859, 268; ROMILLY, *Z.* 1868, 220). — Beim Schmelzen von Natriumamid mit Kohle im Wasserstoffstrome entsteht Cyannatrium. $Na.NH_2 + C = CNNa + H_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 91). — Beim Ueberleiten von CO über Natriumamid entsteht Cyannatrium. $NaNH_2 + CO = NaCN + H_2O$ (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 91). — Bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure entsteht Blausäure, z. B. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Weingeist. Beim Verpuffen von Weinstein mit Salpeter wird Cyankalium gebildet. Besonders viel KCN entsteht, wenn man ein inniges Gemenge von Kienrufs, Potasche, Kaliumacetat und Kaliumnitrit schmilzt (ROUSSIN, *J.* 1858, 232). — Beim Schmelzen von Thierkohle mit Soda wird viel weniger Cyanmetall gebildet, als beim Schmelzen mit Potasche (POSSOZ, *J.* 1859, 268). Eine ganz allgemein anwendbare Methode der Darstellung von Cyanverbindungen besteht im Entziehen der Elemente des Wassers aus Ammoniaksalzen von organischen Säuren. $R.CO_2H.NH_3 - 2H_2O = R.CN$. Ammoniumoxalat liefert bei

der Destillation Cyan: $\begin{matrix} CO_2.NH_4 \\ \dot{C}O_2.NH_4 \end{matrix} - 4H_2O = (CN)_2$. Aus Ammoniumacetat entsteht Cyanmethyl u. s. w. $CH_3.CO_2NH_4 - 2H_2O = CH_3.CN$.

In den Cyanverbindungen kann das Cyan vermittelst seines Kohlenstoffes oder seines Stickstoffes an andere Elemente gebunden sein. In den Cyanmetallen ist das Metall meist an den Kohlenstoff gebunden, also Cyankalium $= K.\overset{IV}{C} \equiv N$. Aber das Cyansilber verhält sich gegen einige Alkyljodüre, als ob das Silber an den Stickstoff gebunden wäre, also $= Ag\overset{V}{N} \equiv C$; gegen andere Jodüre verhält es sich wie $Ag\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$. Die organischen Cyanverbindungen zerfallen streng in Cyanüre RCN und Isocyanüre (Isonitrile) R.N.C, wo die Kohlenstoffgruppe R einmal mit dem Kohlenstoff und das andere Mal mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist. Bei allen Reaktionen der Cyanüre R.C:N bleibt der Kohlenstoff des Cyans mit der übrigen Kohlenstoffgruppe verbunden: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$; — $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$. Bei den Spaltungen der Isocyanüre trennt sich der Kohlenstoff des Cyans von der übrigen Gruppe ab: $CH_3.NC + 2H_2O = CH_3.NH_2 + CH_2O_2$. Ebenso ist bei den Derivaten der Cyansäure zu unterscheiden, ob die den Wasserstoff des Hydroxyls ersetzenden Atomgruppen mit dem Sauerstoff des Hydroxyls oder mit dem Stickstoff der Cyansäure verbunden sind: $CNOR = (CN).\overset{II}{O}R$ und $= CO.\overset{III}{N}R$. Ebenso $CNSR = (CN)\overset{II}{S}R$ und $= CS.\overset{III}{N}.R$. — Bildungswärme von Cyanverbindungen (HCN, KCN, $NH_4.CN$, $Hg(CN)_2$, CNOK, CNCl, CNJ, CNBr): Berthelot, *J.* 1871, 76; 1874, 113.

Cyan $(CN)_2$. *Bildung.* Beim Ueberspringen von Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (Morren, *J.* 1859, 34); — beim Erhitzen von Ammoniumoxalat. — Beim Glühen von Cyanquecksilber (Gay-Lussac). — Bei der Bildung von Cyan wird Wärme gebunden (Berthelot, *Bl.* 32, 385). — *Darstellung.* Getrocknetes und zerriebenes Cyanquecksilber wird geglüht und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen. Daneben entsteht schwarzes, nicht flüchtiges Paracyan. — Farbloses Gas von stechendem Geruch; brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Spec. Gew. (gegen Luft) = 1,804 (Thomson). Wird durch Druck (Faraday, Davy, *Berz. Jahresb.* 4, 57) oder Abkühlung auf — 20,7° (Bunsen, *A.* 32, 200) flüssig. Verflüssigt sich bei + 15° unter einem Druck von 3,33 Atmosphären; Tension des condensirten Cyans: Bunsen. — Spec. Gew. des flüssigen Cyans (gegen Wasser) = 0,866 bei 17,2° (Faraday). Erstarrt bei noch gröfserer Kälte zu durchsichtigen Krystallen und schmilzt dann bei — 34,4° (Faraday, *A.* 56, 158). Leitet man einen schwachen Luftstrom auf die Oberfläche von flüssigem Cyan, so erstarrt es sofort (Drion, Loir, *J.* 1860, 41). Apparat zur Bereitung von flüssigem Cyan: Hofmann, *B.* 3, 663. — Löslichkeit verschiedener Körper in flüssigem Cyan: Gore, *J.* 1871, 357. — Das flüssige Cyan leitet nicht den elektrischen Strom (Kemp, *A.* 5, 4).

Reibungscoëfficient des Cyans: O. E. Meyer, *J.* 1871, 46; 1873, 17. — Brechung und Dispersion des Cyans: Croullebois, *J.* 1868, 122; 1870, 170; Mascart, *J.* 1874, 149, 150. — Spektrum des Cyans: Lielegg, *J.* 1868, 128; Wüllner, *J.* 1871, 165; Ciamician, *M.* 1, 635. — Verbrennungswärme (für 1 Mol.) Cyan = 261290 Cal. (Thomsen, *B.* 13, 1392). — Das Cyan löst sich leicht in Wasser: 1 Vol. Wasser von 20° absorbirt 4,5 Vol. Cyan (Gay-Lussac). Die wässrige Lösung färbt sich bald braun, scheidet braune Azulmsäure (Pelouze, Richardson, *A.* 26, 63) ab und hält Oxalsäure, Ammoniak, Blausäure, CO_2 und Harnstoff (Wöhler, *P.* 15, 627). Verdünnte Säuren verhindern die Zersetzung der wässrigen Cyanlösung (Gianelli, *J.* 1856, 435). Bei Gegenwart von Aldehyd scheidet sich aus der wässrigen Cyanlösung Oxamid $C_2O_2(NH_2)_2$ ab (Liebig, *A.* 113, 246). — Absorption von Cyan durch Cocosnusskohle: 1 Vol. Kohle absorbirt bei 0° 113,7 Vol. Cyan u. s. w. (Hunter, *J.* 1871, 56; 1872, 46). Erhitzt man die mit Cyan gesättigte Kohle in dem einen Schenkel einer zweischenkligen, zugeschmolzenen Röhre, so condensirt sich das Cyan leicht in dem anderen Schenkel der Röhre (Melsens, *J.* 1873, 23). — Quecksilber absorbirt etwas Cyan, namentlich bei höherem Druck (Amagat, *J.* 1869, 70).

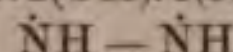
Cyangas wird durch den elektrischen Funken zersetzt unter Abscheidung von Kohle (Davy; Buff, Hofmann, *A.* 113, 135; Andrews, Tait, *J.* 1860, 31). Daneben entsteht Paracyan (Berthelot, *J.* 1876, 165). Flüssiges Cyan wandelt sich beim Erhitzen auf 500° zum Theil in Paracyan um. — Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trocknes Cyan; bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht ein gelbes Oel (Serullas, *Berz. Jahresb.* 8, 93). — Kalium und Natrium verbrennen bei gelindem Erwärmen in Cyangas zu KCN, resp. NaCN. — Verbindet sich mit Zn, Cd und Fe bei 300°; verbindet sich bei 500—550° mit Wasserstoff zu Blausäure (Berthelot, *A. ch.* [5] 18, 380). — Beim Glühen von Potasche im Strome von

Cyan entstehen Cyankalium und Kaliumcyanat (WÖHLER). Dieselben Körper entstehen beim Auflösen von Cyan in Kalilauge: $2CN + 2KHO = KCN + KCNO + H_2O$. — Wässriges Ammoniak absorbirt viel Cyan und erzeugt damit Azulmsäure, Blausäure, Oxalsäure und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 3, 177; 12, 253). — 1 Mol. Cyan $(CN)_2$ verbindet sich, bei Gegenwart von Wasser, mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff (zu $C_2N_2.H_2S$) und bei Gegenwart von Alkohol mit 2 Mol. (zu $C_2N_2H_4S_2$) (s. S. 480). — Beim Behandeln von Cyan mit starker, wässriger Salzsäure, in der Kälte, wird Oxamid gebildet (SCHMIDT, GLUTZ, *B.* 1, 66). — Cyangas, in wässrige Aldehydlösung geleitet, erzeugt Aethylidendioxamid $(NH_2.C_2O_2.NH)_2.C_2H_4$. — Cyangas wird von mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol begierig absorbirt und liefert dabei NH_4Cl, Chloräthyl, Oxalester und wenig Ameisenester (VOLHARD, *A.* 158, 118); daneben entstehen Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und salzsaurer Oximidoester $\begin{matrix} NH:C.CO_2.C_2H_5 \\ NH:\dot{C}.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). — Starke Jodwasserstoffsäure führt, in der Kälte, das Cyan in Oxamid über (SCHMITZ, GLUTZ); beim Kochen mit Säure vom spec. Gew. = 1,96 entsteht Amidoessigsäure (EMMERLING, *B.* 6, 1352). $C_2N_2 + 5HJ + 2H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4J + J_4$. Beim Erhitzen mit stark überschüssiger Säure vom spec. Gew. = 2,0 auf 280° werden NH_3, Aethan C_2H_6 und Oxalsäure gebildet (BERTHELOT, *J.* 1867, 347). — Mit Wasserstoff verbindet sich Cyan bei dunkler, elektrischer Entladung zu Blausäure. — Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht Cyan in Aethylendiamin über (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 371) $CN.CN + H_8 = CH_2(NH_2).CH_2(NH_2)$. — Cyan lagert sich direkt an aromatische Basen (Anilin ..) und Amidosäuren an.

Paracyan $(CN)_x$. *Bildung.* Beim Glühen von Cyanquecksilber (JOHNSTON, *Berz. Jahresb.* 10, 72), Cyansilber (THAULOW, *Berz. Jahresb.* 23, 81) oder Azulmsäure (JOHNSTON, *A.* 22, 280). Cyan verwandelt sich beim Erhitzen auf 500° langsam in Paracyan (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 299). — *Darstellung.* Man erhitzt Cyanquecksilber in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf 400° und lässt über das Produkt bei 444° Cyan streichen (TROOST, HAUTEFEUILLE). — Braunschwarze, lockere Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Salpetersäure nicht verändert (DELBRÜCK, *A.* 64, 296). Bei 860° verwandelt sich das Paracyan völlig in Cyan (TROOST, HAUTEFEUILLE). Löst sich in festen Alkalien unter Zersetzung (?). — Zerfällt beim Glühen im Wasserstoffstrome in Blausäure, Ammoniak und Kohle (D.).

Beim Glühen von Cyansilber entsteht kein Paracyansilber sondern ein Gemenge von Paracyan und Silber. Das Letztere kann aus dem Gemenge durch Quecksilber ausgezogen werden (TR., H.).

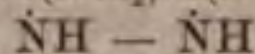
Ammoniakderivate des Cyans (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 947). 1. **Azulminsäure** $C_4H_5N_5O = CN.C(OH).C(NH_2).CN$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Oxamid und



Oxaminsäure, beim Einleiten von Cyan in wässriges Ammoniak. Je verdünnter Letzteres ist, um so weniger wird Azulminsäure gebildet. — Braune Flocken. Schwer löslich in reinem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluorescirt violett, jene in Kali oder Schwefelsäure grün. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_3 und Mykomelinsäure $C_4H_4N_4O_2.C_4H_5N_5O + H_2O = NH_3 + C_4H_4N_4O_2$. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure oder $KMnO_4$ in Azulmoxin über.

2. **Azulmoxin** $C_4H_3N_5O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt Azulminsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf dem Wasserbade, bis die Lösung rothgelb geworden ist, und krystallisirt die beim Erkalten anschiefsende Verbindung aus Salpetersäure um. — Rothgelbes Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in conc. Schwefelsäure, die Lösung zeigt eine intensive hellgrüne Fluorescenz. Löslich in NH_3; die Lösung giebt mit Silbernitrat eine braune, flockige Fällung.

3. **Hydrazulmin** $C_4H_6N_6 = CN.C(NH_2).C(NH_2).CN$. *Bildung.* Beim Zusammen-



bringen von trocknem Cyan mit überschüssigem, trocknem Ammoniak. $C_4H_6N_6 = 4CN + 2NH_3$. — Pechschwarze, glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und hinterlässt Paracyan. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in NH_3 und Azulminsäure (Hydrazulmoxin). $C_4H_6N_6 + H_2O = NH_3 + C_4H_5N_5O$.

Bei der freiwilligen Zersetzung der wässrigen Lösungen von Cyan, Blausäure und Cyankalium scheiden sich braune Flocken ab, vermuthlich zum gröfsten Theile aus Azulminsäure bestehend. Lässt man eine mit etwas Wasser und einer Spur Ammoniak versetzte Blausäure einige Zeit stehen, so scheidet sich ein röthlich-schwarzer Körper aus, dessen Hauptmasse aus Azulminsäure $C_3H_3N_3O$ besteht (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 158; vrgl. MILLON, *J.* 1861, 337). Dieselbe ist braunschwarz, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löslich in conc. Kalilauge und in

conc. H_2SO_4 oder conc. HNO_3. Die Lösung in Säuren giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag $AgC_9H_8N_9O_3$. LESCOEUR und RIGAULT (*Bl.* 34, 473) zogen aus der rohen Azulminsäure ein fuchsrothes, amorphes Pulver $(CNH)_3.H_2O$ aus, das sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe löste, aber in Wasser nur wenig löslich war.

Cyanwasserstoff (Blausäure, Formonitril) HCN. *Vorkommen.* Als Amygdalin (mit Glukose und Benzaldehyd verbunden) in den bitteren Mandeln, Kirschlorbeerblättern u. s. w. — *Bildung.* Aus Cyan und Wasserstoff durch dunkle, elektrische Entladung (BOILLOT, *J.* 1873, 293); oder durch Erhitzen auf 500—550° (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 18, 380). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff (BERTHELOT, *A.* 150, 60)? $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$; ebenso aus Stickstoff und Benzol; NH_3 und Aetherdampf ··· (PERKIN, *J.* 1870, 399). Beim Anzünden einer wässrigen Methylaminlösung hält der Rückstand Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). — Beim Durchleiten von NH_3 und $CHCl_3$ durch eine glühende Röhre oder durch Erhitzen von $CHCl_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° entstehen Cyanammonium und Salmiak (HEINTZ, *A.* 100, 369). $CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4.CN + 3NH_4Cl$. Beim Vermischen von Chloroform mit Ammoniak und Kalilauge (HOFMANN, *A.* 144, 116). — Bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure (z. B. von Weingeist), Paraffin (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 66); beim Kochen einiger Nitroverbindungen (Dinitrobenzol, Pikrinsäure ···) mit Natronlauge (HÜBNER, POST, *B.* 5, 408). — Bei der Zerlegung von Cyanmetallen durch Salzsäure; alle einfachen Metallcyanüre, selbst Cyansilber, werden bei der Destillation mit Salzsäure vollständig zersetzt. Die Doppelcyanüre des Eisens und Kobaltes werden durch Salzsäure nur unvollkommen zerlegt. — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 10 Thln. gröblich zerstoſsenem, gelben Blutlaugensalz, 7 Thln. Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser (WÖHLER, *A.* 73, 219). Will man wasserfreie Säure bereiten, so destillirt man die wässrige Säure und fängt nur die anfangs übergehenden Theile auf. Dieselben werden durch $CaCl_2$ entwässert und aufs neue destillirt.

Bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 26,5°; erstarrt bei — 15° (GAY-LUSSAC). Bei raschem Einblasen von Luft auf eine dünne Schicht wasserfreier Blausäure wird Letztere zum Erstarren gebracht. Spec. Gew.: = 0,70583 bei 7°, = 0,6969 bei 18° (GAY-LUSSAC). — Bildungs- und Verbrennungswärme: BERTHELOT, *J.* 1874, 114. — Wasserfreie Blausäure brennt mit violetter Flamme. — Die vollkommen reine Säure ist beständig; in Gegenwart einer Spur Ammoniak oder Cyanammonium zersetzt sie sich aber unter Abscheidung brauner Azulminsäure (GAUTIER, s. S. 668). Versetzt man Blausäure mit einer Spur Salz- oder Schwefelsäure, so wird sie haltbar (LIEBIG, *A.* 18, 70; vrgl. BUSSY, BUIGNET, *J.* 1863, 306). — Blausäure mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Beim Mischen von wasserfreier Blausäure mit Wasser findet starke Temperaturerniedrigung (von + 14° bis zu — 9°) und Volumverminderung statt (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 64, 69). Tension der wässrigen Blausäure: BUSSY, BUIGNET (*J.* 1864, 77). Erstarrungs- und Schmelzpunkte der wässrigen Blausäure: GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 103. Bildungs- und Verbrennungswärme von CNH: THOMSEN, *B.* 13, 1392. — Blausäure zerfällt beim Durchgehen durch eine dunkelroth glühende Porzellanröhre in Wasserstoff, Cyan und etwas Stickstoff (GAY-LUSSAC; DEVILLE, TROOST, *J.* 1869, 307).

Wasserfreie Blausäure geht bei mehrstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° in einen polymeren schwarzen Körper über, der beim Erhitzen Cyan und Cyanammonium entwickelt und Kohle hinterlässt. Eine ähnliche Zersetzung erfährt die Blausäure durch Erhitzen mit Alkohol oder Aether (GIRARD, *J.* 1876, 308). — Concentrirte, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzte, Blausäure zerfällt durch den elektrischen Strom in CO_2 und NH_3 (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305). — Mit wässrigem Wasserstoffsuperoxyd verbindet sich Blausäure zu Oxamid (ATTFIELD, *A.* 128, 128). $H_2O_2 + 2CNH = C_2O_2(NH_2)_2$. — Angesäuerte Chamäleonlösung wirkt nicht auf Blausäure in der Kälte, von alkalischer Chamäleonlösung wird Blausäure oxydirt (PÉAN, *J.* 1858, 584). — Mit wässriger Blausäure erzeugt Chlor gasförmiges Chlorcyan; bei Abwesenheit von Wasser setzen sich Chlor und Blausäure, an der Sonne, in HCl und festes Chlorcyan um. Beim Einleiten von Chlor in alkoholische Blausäure entsteht Chloracetalcarbaminsäureester $C_8H_{15}ClN_2O_4$. — Von Zink und Salzsäure wird Blausäure in Methylamin übergeführt (MENDIUS, *A.* 121, 139); dieselbe Reaktion erfolgt beim Ueberleiten eines Gemenges von Blausäure und Wasserstoff über auf 110° erhitztes Platinschwarz (DEBUS, *A.* 128, 200). Wasserfreie Blausäure verbindet sich mit trocknen Haloïdsäuren (HCl, HBr, HJ) zu krystallisirten Additionsprodukten, welche von Wasser leicht gespalten werden in NH_4Cl und Ameisensäure. $CNH.HCl + 2H_2O = NH_4Cl + CH_2O_2$. Leitet man in eine gut gekühlte Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Detonation ein, unter Bildung von NH_4Cl, C_2H_5Cl, Ameisensäureäthyl-

ester und Diäthylglyoxylsäureester $CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475). $2CNH + 3C_2H_6O + H_2O + 2HCl = CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2NH_4Cl$. Wendet man, statt absolutem Alkohol, Isobutylalkohol an, so bildet sich Disobutylglyoxylsäureisobutylester. Wie alle anderen Nitrile $C_nH_{2n+1}.CN$ verbindet sich die Blausäure mit Metallchloriden ($SnCl_4$, $SbCl_5$ ...).

Eisessig wirkt erst bei 200° auf Blausäure ein und erzeugt dann wahrscheinlich Acetylformamid. $CHN + C_2H_4O_2 = C_2H_3O.NH(CHO)$. Destillirt man das Produkt, so geht Acetamid über, während CO entweicht. $C_2H_3O.NH(CHO) = C_2H_3O.NH_2 + CO$ (GAUTIER, *A.* 150, 188). — Die Blausäure ist eine schwache Säure und röthet kaum Lakmus. Sie zerlegt kohlensaure Salze nur bei Gegenwart einer zweiten Base, so dass Doppelcyanide entstehen können. $ZnO + K_2CO_3 + 4HCN = ZnCy_2.2KCy + 2H_2O + CO_2$. Beim Neutralisiren von Natron mit Blausäure werden fünfmal weniger Wärmeeinheiten entwickelt, als beim Neutralisiren mit HCl, HBr oder HJ (THOMSEN, *J.* 1869, 113; 1870, 118, 126; 1871, 106; BERTHELOT, *J.* 1871, 77, 78). Die Blausäure wird (aus KCN) theilweise durch Borsäure und Phenol ausgetrieben (BERTHELOT, *J.* 1878, 114). — Die Blausäure verbindet sich mit Aldehyden; bei ihrer Einwirkung auf die Ammoniakderivate der Aldehyde entstehen complicirte Verbindungen. — Die Blausäure ist ein heftiges Gift. 1 Tropfen tödtet einen Hund. Dem Entdecker dieser Säure, SCHEELE, waren die giftigen Eigenschaften der Säure nicht bekannt, denn er stellte die Säure dar durch Schütteln von Cyanquecksilber mit Eisenfeile und wässriger Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Quecksilber „schmeckte". $Hg(N)_2 + Fe + H_2SO_4 = 2HCN + FeSO_4 + Hg$. Im Alterthum benutzte man die Blausäure als Gift. Die egyptischen Priester bereiteten diese Säure aus Pfirsichblättern oder Blüthen (d. h. aus Amygdalin) und tödteten damit die Eingeweihten, welche ihre heilige Kunst verriethen. — Als Gegengift benutzt man Chlor oder Bleichkalk. In einem Cadaver lässt sich, nach höchstens 14 Tagen, noch Blausäure nachweisen. — Die Blausäure wurde zuerst von GAY-LUSSAC rein dargestellt (1811) und 1815 analysirt. Derselbe entdeckte auch das Cyan.

Reaktionen auf Blausäure. Man versetzt die Flüssigkeit mit Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung und hierauf mit Natronlauge, bis ein Niederschlag von Eisenoxyden entsteht, erwärmt gelinde und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Bei Gegenwart von Blausäure entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau. — Bei einem Gehalt von 1 Thl. Blausäure in 50000 Thln. Wasser beginnt die Reaktion zweifelhaft zu werden (LINK, MÖCKEL, *Fr.* 17, 456). — Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit gelbem Schwefelammonium (LIEBIG, *A.* 61, 126) und einem Tropfen sehr verdünnter Natronlauge, um der Verflüchtigung von Rhodanammonium vorzubeugen (ALMEN, *Fr.* 11, 360). Man verdampft im Wasserbade und prüft den Rückstand mit Eisenchlorid auf Rhodanammonium. $(NH_4)_2S_2 + CNNa = CNNaS + (NH_4)_2S$. (Empfindlichste Reaktion auf HCN: noch bei einer Verdünnung von 1 : 400 0000 nachweisbar) (LINK, MÖCKEL).

Quantitative Bestimmung der Blausäure. Durch Fällen mit Silberlösung aus schwach salpetersaurer Lösung und Sammeln des Niederschlags (AgCN) auf einem gewogenen Filter.

Volumetrisch nach LIEBIG (*A.* 77, 102). Die freie Blausäure wird mit Aetzkali bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, dann etwas NaCl zugegeben und mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (10,8 g Silber im Liter) bis zur bleibenden Trübung versetzt. Anfangs verschwindet der Niederschlag, infolge der Bildung des Doppelsalzes AgCN.KCN. Ist alle Blausäure in dieses Doppelsalz übergeführt worden, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Silberlösung die Bildung eines Niederschlages von AgCl. Jedes Atom Silber entspricht demnach 2 Molekülen Blausäure ($2KCN + AgNO_3 = AgCN.KCN + KNO_3$). So lange noch freies KCN in der Lösung ist, giebt das Kochsalz mit der Silberlösung keinen Niederschlag, denn $AgCl + 2KCN = AgCN.KCN + NaCl$.

Verbindungen der Blausäure mit **Haloïdsäuren** CNH.HCl. *Darstellung.* Man leitet bei — 10° trocknes Salzsäuregas in wasserfreie Blausäure, erwärmt dann die Masse auf 35—40° und lässt wieder erkalten (GAUTIER, *A.* 145, 118). — Krystallinisch, geruchlos. Sehr hygroskopisch. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Aether, löslich in absolutem Alkohol. Wird beim Lösen in Waser sofort in NH_4Cl und Ameisensäure zersetzt. Löslich in Eisessig; bei 50—60° entwickelt die Lösung viel HCl. Von trocknem Ammoniak wird die Verbindung in NH_4Cl und NH_4CN gespalten.

2CNH.3HBr. *Darstellung.* Wie die Salzsäureverbindung (GAL, *A. ch.* [4] 17, 141; vgl. GAL, *A.* 138, 38). — Krystallinisch. Verflüchtigt sich oberhalb 100° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether; wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

CNH.HJ. Bildet sich leichter als die Chlor- oder Bromwasserstoffverbindung und ist beständiger (GAUTIER, *A.* 138, 36; GAL, *A.* 138, 38). Rhomboëdrische Krystalle. Lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Verflüchtigt sich bei 350—400° ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether.

Verbindungen von Blausäure mit **Chloriden:** WÖHLER, *A.* 73, 226; KLEIN, *A.* 74, 85. — Chlorborcyanwasserstoff: MARTIUS, *A.* 109, 81. — $TiCl_4.2CNH$. *Bildung.* Blausäure verbindet sich sehr heftig mit Titanchlorid (W.). — Citronengelbe Rhombenoktaëder. Sehr flüchtig; sublimirt leicht. Raucht an der Luft und zerfliefst. Erhitzt sich stark mit Wasser. Wird von Chlor nicht angegriffen. — $SnCl_4.2HCN$. Sehr flüchtige Krystalle (K.). — $SbCl_5.3HCN$. Prismen. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung (K.). — $FeCl_3.2HCN$. Sehr zerfliefsliche, rothbraune Krystallschuppen (K.).

Bromacetylblausäure: GAL, *A.* 138, 40.

Polymere Blausäure (Amidomalonsäurenitril) $(CNH)_3 = NH_2.CH(CN)_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von wässriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, neben Azulmsäure u. s. w. (LANGE, *B.* 6, 99; WIPPERMANN, *B.* 7,767). Entsteht auch beim Versetzen von wasserfreier Blausäure mit einem Stückchen festen Cyankaliums, neben einem schwarzen, unlöslichen Körper (LESCOEUR, RIGAULT, *Bl.* 34, 473). Das gebildete Produkt wird mit Aether ausgezogen und die beim Verdunsten des Aethers bleibenden Krystalle aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Trikline (?) Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 140°, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 180°. Verpufft in höherer Temperatur, unter Abscheidung von Blausäure. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,55 Thle. und bei 100° 9—10 Thle. Substanz (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether; löslich in kochendem Benzol. Giebt mit Platinchlorid eine grüne Färbung. Reagirt neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3, HCN und braune Substanzen (Azulmsäure). Wird beim Erwärmen mit Barythydrat oder Salzsäure in CO_2, NH_3 und Glycin gespalten. $NH_2.CH(CN)_2 + 4H_2O = NH_2.CH(CO_2H)_2 + 2NH_3 = NH_2.CH_2CO_2H + CO_2 + 2NH_3$. — $(CNH)_3.3HCl + 3H_2O$. Amorphe, schwarze Masse. Wandelt sich beim Stehen im Exsiccator in $(CNH)_3.HCl$ um (LESCOEUR, RIGAULT).

Cyanmetalle. Nur die Alkalicyanüre und das Cyanquecksilber sind in Wasser löslich; alle anderen Cyanüre sind unlöslich und können durch Fällung eines Metallsalzes mit Cyankalium dargestellt werden. Nur die Alkalicyanüre vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen: alle anderen Cyanüre zersetzen sich beim Glühen. Alle (einfachen) Cyanüre geben beim Kochen mit Salzsäure ihr Cyan als Blausäure ab.

Die Cyanüre der schweren Metalle haben eine sehr grofse Neigung Doppelcyanüre zu bilden. Die alkalihaltigen Doppelcyanüre sind löslich in Wasser; daher löst sich der Niederschlag von Cyanür, den KCN in der Lösung eines Metallsalzes bewirkt, leicht auf in überschüssigem KCN. — Viele Metalle (Zn, Cu, Fe...) lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in wässriger Cyankaliumlösung und Bildung von Doppelcyaniden. Auch Oxyde und viele Sulfide lösen sich in Cyankaliumlösung. Selbst das Platin geht beim Glühen mit KCN in Platincyankalium über.

Von den Doppelcyanüren zeichnen sich einige (besonders jene des Eisens und Kobalts) durch Beständigkeit aus. Während alle anderen Doppelcyanüre beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure das Cyan als Blausäure ausgeben, entlässt gelbes Blutlaugensalz $4KCN.Fe(CN)_2$, bei der Destillation mit verd. Salz- oder Schwefelsäure, nur die Hälfte seines Cyans. (In diesen und in ähnlichen Fällen wird nur das Alkalicyanür von der Säure angegriffen). Mit conc. kalter Salzsäure entweicht aus gelbem Blutlaugensalz überhaupt keine Blausäure, sondern es entsteht eine kräftige Säure: $4HCN.Fe(CN)_2$. Diese beständigen Doppelcyanüre sind auch viel weniger giftig als die löslichen, unbeständigen Doppelcyanüre. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O), werden alle Doppelcyanüre zerlegt. (Analyse derselben). $4KCN.Fe(CN)_2 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$ (ROSE, *Fr.* 1, 194, 288). Auch durch Behandeln mit Silberlösung (ROSE), besonders mit ammoniakalischer (WEITH, *Z.* 1869, 381) werden Doppelcyanide leicht und vollständig zerlegt. $4KCN.Fe(CN)_2 + 4Ag(NO_3) + 2NH_3 + H_2O = 4AgCN + 2NH_4.CN + 4KNO_3 + FeO$. Beim Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat verpuffen die Cyanüre heftig.

Quantitative Analyse der Cyanüre (H. ROSE, *Fr.* 1, 193, 288). Man erhitzt dieselben mit conc. Schwefelsäure, wodurch alle Metalle als Sulfate erhalten werden. — Man kocht die (einfachen oder Doppel-) Cyanüre mit Wasser und HgO; dann geht alles Cyan als $HgCy_2$ in Lösung, während die Metalle als Oxydhydrate ausgeschieden werden.

Cyanammonium $NH_4.CN$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen (LANGLOIS, *Berz. Jahresb.* 22, 84). — Aus $CHCl_3$ und NH_3 — s. Blausäure. — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch von Salmiak und KCN (BERZELIUS) oder $Hg(CN)_2$ (BINEAU) oder von 3 Thln. gelbem Blutlaugensalz und 2 Thln. Salmiak (BINEAU) auf 100°.

Würfel. Siedep.: 36° (GAY-LUSSAC). Dampfdichte = 0,79 (entsprechend 4 Volumen) (BINEAU, *A.* 32, 230; TROOST, DEVILLE, *J.* 1863, 17). Leicht löslich in Wasser und

Alkohol. (Um eine wässrige Lösung darzustellen, destillirt man 2 Thle. gelbes Blutlaugensalz mit 3 Thln. NH_4Cl und 10 Thln. H_2O (ITTNER). Reagirt alkalisch. Riecht nach Blausäure und Ammoniak. Höchst giftig. Bildungswärme des **Cyanammoniums**: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1874, 114.

Cyankalium KCN. *Darstellung.* Beim Glühen von gelbem **Blutlaugensalz** entsteht wohl reines KCN, aber das an Eisen gebundene Cyan geht dabei verloren. Deshalb schmilzt man 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. trockner, sulfatfreier **Potasche** (LIEBIG, *A.* 41, 285) im eisernen Tiegel (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 130) bei **Dunkelrothgluth**, bis eine herausgenommene Probe weiſs erstarrt (CLEMM, *A.* 61, 250). Dem **Präparat** ist Kaliumcyanat beigemengt, $4KCN.Fe(CN) + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe$. — Ein cyanatfreies (gemischtes) KCy lässt sich durch Zusammenschmelzen von entwässertem, gelben Blutlaugensalz mit (2 At.) Natrium bereiten (ERLENMEYER, *B.* 9, 1840). $4KCN.Fe(CN)_2 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$. — Vollkommen reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. KHO in 3 Thln. Alkohol (WIGGERS, *A.* 29, 65). Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet.

Krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern. Spec. Gew. = 1,52 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Refraktionsäquivalent: GLADSTONE, *J.* 1868, 119. — Zerflieſst an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. Fast unlöslich in absolutem Alkohol; 1 Thl. löst sich in 80 Thln. kochendem Weingeist (von 95%), viel leichter in 35 procentigem Alkohol (GEIGER, *A.* 1, 50). Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen NH_3 und hält Ameisensäure. Trocknes Kohlensäuregas ist auf trocknes Cyankalium ohne Wirkung; bei Gegenwart von Wasser kann mit der Zeit alle Blausäure ausgetrieben werden. $2KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCN$ (NAUDIN, MONTHOLON, *B.* 9, 1433). Lässt man bei 500—600° Wasserdampf auf ein Gemenge von Platin und KCN einwirken, so verläuft die Reaktion gröſstentheils nach der Gleichung: $4KCN + Pt + 2H_2O = K_2Pt(CN)_4 + 2KHO + H_2$ (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). — Bei der Elektrolyse von Cyankalium werden CO_2, NH_3 und KOH gebildet (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305).

Cyankalium ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, besonders bei höherer Temperatur. Es reducirt Metalle nicht nur aus Oxyden, sondern auch aus Sulfiden ($As_2O_3 + 3KCN = 2As + 3KCNO$; — $As_2S_3 + 3KCN = 2As + 3KCNS$). In wässriger Lösung wirkt Cyankalium sauerstoffentziehend auf Di- und Trinitroderivate. — KCN und $KMnO_4$: BAUDRIMONT, *J.* 1879, 322. — Bildungswärme von Cyankalium: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1874, 114.

KCy und SO_2 (ÉTARD, *Bl.* 34, 95). Leitet man SO_2 in eine 40 procentige, kalt gehaltene Cyankaliumlösung, so scheidet sich nach einigen Tagen das Salz $KCN.SO_2.H_2O$ in Nadeln ab. Dasselbe ist in heiſsem Wasser viel löslicher als in kaltem, reducirt Silber und Goldlösungen und entwickelt beim Kochen mit Kali NH_3. Beim Glühen entwickelt es Wasser und SO_2 und hinterlässt K_2SO_4 und KCNS. Mit PCl_5 liefert es $POCl_3$ und $SOCl_2$. — Aus der Mutterlauge dieses Salzes scheiden sich, bei weiterem Einleiten von SO_2 und Concentriren, lange Nadeln des Salzes $KCN.KHSO_3.SO_2$ ab. — Verdünnte Säuren scheiden aus der Lösung des Salzes $KCN.SO_2.H_2O$ einen krystallinischen Niederschlag $SO_2.CNK + SO_2.CNH + 3HO_2$ aus, der sich sehr wenig in kaltem Wasser löst und von heiſsem Wasser zersetzt wird.

Magnesium-, Calcium-, Strontiumcyanür. Durch Glühen von Kalium-Magnesiumeisencyanür u. s. w. und Auslaugen der Masse mit Wasser erhält man $Mg(CN)_2$ u. s. w. Das Magnesiumcyanür ist weniger leicht durch CO_2 zersetzbar als $Ca(CN)_2$. — Calciumcyanür krystallisirt in Würfeln (SCHULZ, *J.* 1856, 436).

Cyanbaryum $Ba(CN)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle (MARGUERITE, SOURDEVAL, *J.* 1860, 224). — *Darstellung.* Man glüht Kaliumbaryum-Eisencyanür (erhalten durch Fällung von 2 Thln. gelbem Blutlaugensalz mit 1 Thle. $BaCl_2$) bei Luftabschluss und laugt den Rückstand mit Wasser aus (SCHULZ, *J.* 1856, 436). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch die Kohlensäure der Luft rasch zersetzt. Verliert beim Erhitzen im Wasserdampfe auf 300° allen Stickstoff als Ammoniak.

$BaC_3H_7NO_2 = CH_3O.Ba.CN + CH_3.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCN in eine Lösung von BaO in Holzgeist (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 84). — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Holzgeist. Verliert bei 100° 1 Mol. Holzgeist und hinterlässt in stärkerer Hitze $Ba(CN)_2.BaO$.

Cyanzink $Zn(CN)_2$. *Darstellung.* Man leitet Blausäure in Zinkacetat (WÖHLER, *Berz. Jahresb.*, 20, 152; vergl. OPPERMANN, *J.* 1860, 226). — Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in Alkalien. Leicht löslich in KCN; aus dieser Lösung wird durch Na_2S Schwefelzink gefällt (Unterschied und Trennung des Zinks vom Nickel. WÖHLER, *A.* 89, 376). — Cyanzink zersetzt sich erst bei starkem Glühen (RAMMELSBERG, *A.* 64, 300).

$NaCN.Zn(CN)_2 + 2^1/_2H_2O$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 163). — $2KCN.Zn(CN)_2$.

Bildung. Beim Lösen von ZnO oder $ZnCO_3$ in KCN. Selbst frisch gefälltes ZnS löst sich in KCN unter Bildung des Doppelsalzes (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 134). — Reguläre Oktaëder. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $BaCy_2.ZnCy_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus Zinkvitriol, Baryumcarbonat und Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 589). — Grofse Krystalle. Bedeckt sich allmählich an der Luft mit $BaCO_3$.

Cyancadmium $Cd(CN)_2$. Amorpher Niederschlag (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 134; SCHÜLER, *A.* 87, 46).

$2KCN.Cd(CN)_2$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.*, 17, 165). — $2Ba(CN)_2.3Cd(CN)_2 + 10H_2O$ (WESELSKY, *B.* 2, 590).

Cyanquecksilber $Hg(CN)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Quecksilberoxyd in Blausäure; beim Kochen von Berliner Blau mit HgO und Wasser (SCHEELE).

Ein Quecksilbercyanür $Hg_2(CN)_2$ existirt nicht: aus Oxydulsalzen und Blausäure entsteht doch nur das Cyanid $Hg(CN)_2$. — $Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KNO_3 + Hg$. *Darstellung.* Man löst HgO in überschüssiger Blausäure.

Quadratische Säulen. Spec. Gew. = 3,77 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); 4,0262 bei 12°, 4,0026 bei 22,2° (CLARKE, *B.* 11, 1504); 3,990—4,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Es ist das einzige in Wasser lösliche Cyanid eines schweren Metalls und findet daher bei der chemischen Analyse vielfach Berücksichtigung. Wird von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt beim Glühen in Cyan, Paracyan und Quecksilber. — Zerfällt beim Destilliren mit conc. Salzsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, in der Kälte, in $HgCl_2$ und Blausäure; aber eine verdünnte wässrige Lösung von Sublimat wird von Blausäure völlig in Cyanquecksilber umgewandelt (BERTHELOT, *J.* 1873, 403). Auch bei der Destillation von $HgCy_2$ mit verdünnter Salzsäure (oder mit einem Gemenge von NaCl und Oxalsäure) entweicht Blausäure (Nachweis derselben PLUGGE, *Fr.* 18, 310). — Beim Glühen von $Hg(CN)_2$ mit Salmiak entsteht Sublimat. Cyanquecksilber mit gasförmigem Jodwasserstoff auf Dunkelrothgluth erhitzt, erzeugt Methan. $Hg(CN)_2 + 16HJ = 2CH_4 + 2NH_4J + HgJ_2 + 12J$ (BERTHELOT, *J.* 1867, 348). — Von Schwefelwasserstoff wird $Hg(CN)_2$ in HgS und Blausäure gespalten. — Mit Chlor entstehen $HgCl_2$ und Chlorcyan; ebenso wirken Brom und Jod ein. — Mit Chlorschwefel entsteht Cyansulfid $(CN)_2S$ (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 39, 117; LINNEMANN, *A.* 120, 45). — Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1873, 77; 1874, 114.

Das Cyanquecksilber ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es sich direkt an die verschiedensten Salze anlagert, besonders leicht an Haloïdsalze.

$NH_4Cl.HgCy_2$ (POGGIALE, *A.* 64, 303). — $2(CHO_2.NH_4).HgCy_2$ (POGGIALE). — $NaCl.HgCy_2$ (POGGIALE). — $NaBr.HgCy_2 + 1^1/_2H_2O$ (BERTHEMOT, *Berz. Jahresb.* 12, 156). — $NaJ.HgCy_2 + 2H_2O$ (CUSTER, *A.* 68, 323). — Mit Natriumacetat: $2(NaC_2H_3O_2).HgCy_2 + 7H_2O$ (CUSTER). — $KCl.HgCy_2 + {}^1/_2H_2O$ (DESFOSSES, *Berz. Jahresb.* 11, 188). Hält $1H_2O$ (DEXTER, *J.* 1862, 233). — $KBr.HgCy_2 + H_2O$ (BRETT). Hält $2H_2O$ (BERTHEMOT). — $KJ.HgCy_2$ (CAILLOT, *Berz. Jahresb.* 3, 106; APJOHN, *Berz. Jahresb.* 12, 157). — *Darstellung.* S. GEUTHER, *A.* 106, 241. — $2KCy.HgCy_2$ (GMELIN, s. dessen Handb. 4, 415). — $KClO_3.HgCy_2$ (?) (POGGIALE, *A.* 64, 305). — $K_2S_2O_8.HgCy_2$ (KESSLER, *A.* 68, 231). — $2K_2CrO_4.3HgCy_2$ (RAMMELSBERG, *P.* 42, 131; *A.* 84, 281; DARBY, *A.* 65, 209; vrgl. GEUTHER, *A.* 106, 241). Hält $1H_2O$ (DEXTER). $MgCl_2.2HgCy_2 + 2H_2O$ (POGGIALE). — $CaCl_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $CaBr_2.2HgCy_2 + 5H_2O$ (CUSTER). — $CaJ_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $SrCl_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). $SrBr_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (BERTHEMOT). — $SrJ_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (CUSTER). — $BaCl_2.2HgCy_2 + 4H_2O$ (POGGIALE). Hält $6H_2O$ (DEXTER, *J.* 1862, 233). — $BaBr_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (BERTHEMOT). — $BaJ_2.2HgCy_2 + 4H_2O$ (CUSTER). — $ZnCl_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $Zn(NO_3)_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (NYLANDER, *J.* 1859, 271). — $2CdCy_2.3HgCy_2$ (SCHÜLER, *A.* 87, 54). — $Cd(NO_3)_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $HgO.HgCy_2$. Vierseitige Nadeln (GAY-LUSSAC; JOHNSTON, *Berz. Jahresb.* 20, 168; SCHLIEPER, *A.* 59, 10). Explodirt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $3HgO.HgCy_2$ (KÜHN, *Berz. Jahresb.* 12, 156). — $HgCl_2.HgCy_2$ (POGGIALE; WEEREN, *J.* 1854, 376). — $Hg_2.C_2O_4.4HgCy_2$ (SAINT-EVRE, *J.* 1854, 376). — $YtCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$ (AHLÈN, *Bl.* 27, 365). — $CeCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $ErCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $LaCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $DiCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $MnCl_2.HgCy_2 + 3H_2O$ (POGGIALE). — $Mn(NO_3)_2.HgCy_2 + 5H_2O$ (NYLANDER); — $Mn(NO_3)_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $FeCl_3.2HgCy_2 + 3^1/_2H_2O$ (DEXTER). — $Fe(NO_3)_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $2CoCl_2.HgCy_2 + 4H_2O$ (POGGIALE), — $CoCl_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (DEXTER); — $Co(NO_3)_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $NiCl_2.HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE); — $NiCl_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (DEXTER); — $Ni(NO_3)_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $Cu(NO_3)_2.HgCy_2 + 5H_2O$ (NYLANDER). — $AgNO_3.2HgCy_2 + 2H_2O$ (WÖHLER, *P.* 1, 231). Krystallisirt rhombisch (HAHN, *J.* 1859, 272). — $Ag_2Cr_2O_7.2HgCy_2$ (DARBY, *A.* 65, 210).

Cyanindium. Cyanindium-Cyankalium verliert beim Verdampfen alles Indium als Oxyhydrat (MEYER *J.* 1868, 244).

Cyantitan. Nur in Verbindung mit Stickstofftitan bekannt.

Cyanstickstofftitan $CN_4Ti_5 = CN.Ti.Ti(TiN)_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Titansäure mit gelbem Blutlaugensalz (WÖHLER, *A.* 73, 34); beim Schmelzen von KCy im Titanchloriddampf; beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure und Kohle im Stickstoffstrome, bei Platinschmelzhitze (WÖHLER, DEVILLE, *A.* 103, 230). — Beim Schmelzen titanhaltiger Eisenerze im Hochofen. — Kupferfarbene Würfel oder Oktaëder. Spec. Gew. = 5,28 (WOLLASTON). Zerfällt beim Glühen im Chlorgase in Chlorcyan und Chlortitan. Verbrennt heftig beim Erhitzen mit HgO, CuO, PbO oder $KClO_3$, wird aber von Salpetersäure nicht oxydirt. Beim Glühen im Wasserdampfe entstehen Titansäure, Wasserstoff, NH_3 und HCy. Wird leicht oxydirt durch Schmelzen mit $KHSO_4$. Im Cyanstickstofftitan kann die Gruppe (TiN) als dem Cyan (CN) analog betrachtet werden.

Cyanthallium. Cynür TlCN. *Darstellung.* Man versetzt Thalliumoxydullösung mit überschüssiger Blausäure und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether (FRONMÜLLER, *B.* 6, 1178). — Bildet gefällt ein amorphes, nach Blausäure riechendes Pulver. 100 Thle. Wasser von 28,5° lösen 16,8 Thle; scheidet sich aus der heifsen, conc., wässrigen Lösung in Blättchen ab. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Abscheidung von Thallium. Sehr leicht zersetzbar: CO_2 in die wässrige Lösung geleitet, bildet Thalliumcarbonat. Verbindet sich leicht mit Schwefel.

Cyanürcyanid $Tl_2(CN)_4 = TlCN.Tl(CN)_3$. *Bildung.* Beim Sättigen von Thalliumoxyd mit Blausäure (FRONMÜLLER, *B.* 11, 93). — Rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 9,7 Thle.; bei 12° 15,3 Thle.; bei 30° 27,3 Thle. Reagirt neutral. Schmilzt unter stürmischer Entwickelung von Cyan, bei 125—130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Setzt sich mit KJ in Jodthallium und Jodcyan um: $Tl_2(CN)_4 + 3KJ = 3KCN + 2TlJ + JCN$. — Kalilauge und HgO fällen Thalliumoxyd, während Thalliumoxydul gelöst bleibt. Mit H_2S entstehen Schwefel- und Rhodanthallium: $2Tl_2(CN)_4 + 3H_2S = Tl_2S + 2Tl(CNS) + 6HCN$. — Bildet keine Doppelcyanide: $Tl_2(CN)_4 + 4AgNO_3 = Tl(NO_3) + Tl(NO_3)_3 + 4AgCN$; — $Tl_2O_3 + 2AgCN + 6HCN = 2AgCN.TlCN + (CN)_4 - 3H_2O$.

$Zn(CN)_2.2TlCN$. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 8,7 Thle.; bei 14° 15,2 Thle.; bei 31° 29,6 Thle. (FRONMÜLLER, *B.* 11, 92). — $Hg(CN)_2.2TlCN$. 100 Thle. Wasser von 1° lösen 7,9 Thle.; bei 10° 10,3 Thle. (FRONMÜLLER). — AgCN.TlCN. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 4,7 Thle.; bei 16° 7,4 Thle. (FRONMÜLLER).

Cyanblei $Pb(CN)_2.2PbO$. *Bildung.* Beim Fällen von Blausäure mit Bleiessig und Ammoniak (ERLENMEYER, *A.* 72, 265, vergl. KUGLER, *A.* 66, 63). — Verändert sich an der Luft.

Cyanniob. Beim Erhitzen eines Gemenges von Niobsäure, Soda und Kohle bei Nickelschmelzhitze entstehen violettgraue Krystallnadeln. Bei Weifsgluthhitze erhält man eine olivenfarbene Krystallmasse. Diese Körper sind Gemenge von Kohlenstoffniob und Stickstoffniob, etwa den Formeln $CNb.^1/_5NNb$; $CNb.^2/_3NNb$; $CN.^4/_5NNb$ entsprechend (JOLY, *Bl.* 25, 506). Beim Erhitzen im Chlorstrome liefern diese Körper Chlorniob, wenig C_2Cl_6 und hinterlassen Kohle. Beim Erhitzen mit CuO oder PbO erglühen sie.

Cyanchrom. Das freie Cyanchrom ist nicht bekannt, sondern nur dessen Doppelcyanüre. Das Kaliumdoppelsalz entspricht dem rothen Blutlaugensalz, ist aber weniger beständig. — Durch Zerlegen desselben mit Weinsäure oder durch Behandeln des Blei- und Silberdoppelcyanürs mit H_2S beobachtete KAISER sofortige Abscheidung von Blausäure; die Lösung hinterliess beim Verdunsten einen rothgelben, in Wasser unlöslichen Körper $Cr(CN)_3.2HCN$ (?).

$3(NH_4.CN).Cr(CN)_3$. *Bildung.* Aus dem basischen Bleisalz und Ammoniumcarbonat (KAISER, *A. Spl.* 3, 170). — $3KCN.Cr(CN)_3$. *Darstellung.* In eine fast kochende Lösung von 60 g reinem KCN trägt man allmählich 50 g Chromalaun ein, erhitzt eine Stunde lang unter Zusatz von Wasser, so dass zuletzt das Gesammtgewicht 300 g beträgt. Nach dem Erkalten giebt man 30 g Alkohol (von 80%) hinzu und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. Die Verbindung wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (KAISER, *A. Spl.* 3, 163). — STRIDSBERG (*J.* 1864, 304) digerirt 1 Stunde lang eine heifse Auflösung von KCN mit überschüssigem Kaliumchromchlorid. Beim Erkalten krystallisirt das Chromdoppelsalz.

Hellgelbe, monokline Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 30,9 Thle. Salz; unlöslich in absolutem Alkohol (K.). Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure leicht und vollständig zersetzt.

$3PbCy_2.2CrCy_3.Pb(OH)_2$. *Bildung.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und NH_3 (K.). — $(CrCy_3.5NH_3).CrCy_3 + 1^1/_2H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 52). — $(CoCy_3.4NH_3).CrCy_3 + 1^1/_2H_2O$ (CHRISTENSEN). — $3CuCy_2.2CrCy_3$ (K.). — $3AgCy.CrCy_3$ (K.). Intensiv gelber Niederschlag.

Cyanmangan. $NH_4Cy.MnCy_2$. *Bildung.* Beim Fällen von NH_4CN mit Manganacetat (EATON, FITTIG, *A.* 145, 170). — Grünlicher Niederschlag, löslich in NH_4CN. Aus dieser Lösung wird, beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol, wieder dieselbe Verbindung $NH_4Cy.MnCy_2$ abgeschieden. — $4NaCy.MnCy_2 + 8H_2O$. Amethystrothe Spieſse. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in $Mn(HO)_3$ und das Salz $3NaCy.MnCy_3$. Letzteres krystallisirt mit $2H_2O$ in rothen Prismen oder mit $4H_2O$ in fast schwarzen Oktaëdern (FITTIG, EATON). — $4KCy.MnCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man legt in eine conc. Lösung von Manganacetat Stücke von KCy und setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu (FITTIG, EATON). — Tiefblaue, quadratische Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser; die Lösung trübt sich bald und scheidet einen grünen Niederschlag $KCy.MnCy_2$ ab, der auch entsteht, wenn man Manganacetatlösung mit KCy versetzt. In KCy löst sich der grüne Niederschlag leicht auf, und aus der Lösung wird durch Alkohol das Salz $4KCy.MnCy_2$ gefällt. — Jod scheidet aus der Lösung von $4KCy.MnCy_2$, schon in der Kälte, alles Mangan als unlösliches, dunkelbraunes Oxyd aus (Unterschied und Trennung des Mangans vom Eisen. BEILSTEIN, JAWEIN, *B.* 12, 1528). — Beim Kochen von Kaliummangancyanür $4KCy.MnCy_2$ mit Wasser tritt Spaltung in Manganoxydhydrat und Kaliummangancyanid $3KCy.MnCy_3$ ein. Letzteres Salz bildet braunrothe Krystalle und ist isomorph mit rothem Blutlaugensalz (RAMMELSBERG, *P.* 42, 117; HANDL, *J.* 1859, 276). Scheidet bei längerem Kochen mit Wasser alles Mangan als $Mn(OH)_3$ ab (F., E.). — $2CaCy_2.MnCy_2$; — $3CaCy_2.2MnCy_3$ (F., E.). — $2BaCy_2.MnCy_2$; — $3BaCy_2.2MnCy_3$ (F., E.).

Cyaneisen. Die einfachen Cyanüre $FeCy_2$ und $FeCy_3$ sind nicht bekannt. Der Niederschlag, welchen KCy in einer Eisenvitriollösung bewirkt, ist kaliumhaltig (FRESENIUS, *A.* 106, 210); er entspricht ungefähr der Formel KFe_2Cy_5 (STÄDELER, *A.* 151, 1). Aus Eisenchloridlösung wird durch KCN Eisenoxydhydrat gefällt (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 133). Die Doppelcyanüre des Eisens sind sehr beständig. Nur die Alkalidoppelcyanüre sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Das Eisen bildet 2 Reihen von Doppelcyanüren, welche dem Eisenoxydul und Eisenoxyd entsprechen, also $FeCy_2$ oder $FeCy_3$ enthalten. In den Alkalidoppelcyanüren wird das Eisen weder durch Alkalien noch durch Alkalisulfide gefällt. Nichtsdestoweniger zeigen beide Reihen von Salzen das Verhalten der entsprechenden Eisensalze. So wird gelbes Blutlaugensalz $4KCy.FeCy_2$ durch Salpetersäure, Chlor u. s. w. oxydirt, ganz wie alle anderen Eisenoxydulsalze, und geht in rothes Salz $3KCy.FeCy_3$ über. Umgekehrt wirken Reduktionsmittel (H_2S, H, HJ) auf rothes Salz ein, wie auf Eisenoxydsalze; $3KCy.FeCy_3 + KJ = 4KCy.FeCy_2 + J$. — Conc. Salzsäure scheidet aus gelbem Blutlaugensalz Ferrocyanwasserstoffsäure $4HCy.FeCy_2$ aus. Beim Kochen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure wird nur ein Theil des Cyans als Blausäure in Freiheit gesetzt. Die Niederschläge, welche die Alkalidoppelcyanüre in der Lösung der Metalle bewirken, sind unlöslich in Wasser und meist charakteristisch gefärbt und dienen daher als ausgezeichnetes Erkennungsmittel vieler Metalle. Dieselben reiſsen aber stets festes Alkali mit nieder, sind daher von schwankender Zusammensetzung und können deshalb nicht in der quantitativen Analyse verwerthet werden. Nur durch Fällen mit freiem Ferrocyanwasserstoff können alkalifreie Niederschläge erhalten werden. Dabei ist aber noch ferner zu berücksichtigen, dass die anzuwendenden Reagenzien Reduktionen oder Oxydationen bewirken können. Versetzt man z. B. überschüssiges gelbes Blutlaugensalz mit Eisenoxydlösung, so geht es allmählich vollständig in rothes Salz über. $4KCy.FeCy_2 + FeCl_3 = 3KCy.FeCy_3 + KCl + FeCl_2$ (SKRAUP, *A.* 186, 380). Bei allen Reaktionen der Alkalidoppelcyanüre erfolgen die Umsetzungen nur innerhalb des Alkalicyanürs. Behandelt man die unlöslichen Niederschläge, welche durch die Alkalidoppelcyanüre erzeugt werden (Berlinerblau...) mit Kali oder Natron, so wird das an Cyaneisen gebundene Metallcyanür zerlegt: es resultirt ein Alkalidoppelcyanür, und ein Metalloxyd wird in Freiheit gesetzt. $4KCy.FeCy_2 + CuSO_4 = 2CuCy_2.FeCy_2 + 2K_2SO_4$. und $2CuCy_2.FeCy_2 + 4KHO = 4KCy.FeCy_2 + 2Cu(OH)_2$. Verhalten der Eisendoppelcyanüre in der Hitze: RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 486.

Verbindungen des Eisencyanürs $Fe(CN)_2$. **Eisenblausäure, Ferrocyanwasserstoffsäure** $4HCN.Fe(CN)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure in kleinen Portionen, löst den trocknen Niederschlag in Alkohol und überschichtet die Lösung mit Aether (LIEBIG, *A.* 87, 127). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser allmählich in Blausäure und eine farblose Verbindung $HCy.FeCy_2$ (?). Färbt sich an der Luft grün und dann blau, dabei in Berlinerblau übergehend; schneller erfolgt dieser Uebergang in wässriger (BERZELIUS) oder alkoholischer Lösung (REIMANN, CARIUS, *A.* 113, 39). $7(4HCy.FeCy_2) + O_2 = 24HCy + 2H_2O + 4FeCy_3.3FeCy_2$. — Kräftige vierbasische Säure. Bildet mit Nitrilbasen schwer lösliche saure Salze (Trennung der

Nitrilbasen von den Aminbasen) (E. FISCHER, *A.* 190, 185). Bildungswärme von 4HCy.FeCy₂: BERTHELOT, *J.* 1874, 113.

$4NH_4Cy.FeCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Aus Eisenblausäure und NH_3 (BERZELIUS). — Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 16, 129). Entwickelt beim Kochen mit Wasser $NH_4.CN$. — $4(NH_4.Cy).FeCy_2.2NH_4Cl + 3H_2O$ (BUNSEN). — $(NH_4.Cy)_4.FeCy_2 + 2NH_4Br$ (BUNSEN, HIMLY, *A.* 20, 159). — $[N(CH_3)_4.CN]_4.FeCy_2 + 10H_2O$ und $+ 13H_2O$ (BARTH, *J.* 1876, 310). — $[N(C_2H_5)_4]_4.4HCy.FeCy_2$ Blättchen (FISCHER, *A.* 190, 18). $4LiCy.FeCy_2 + 9H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291). — $(2LiCy.2NH_4CN).FeCy_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276). — $4NaCy.FeCy_2 + 12H_2O$. Monokline Krystalle (BUNSEN, *P.* 36, 413). Weniger löslich als das Kaliumsalz; krystallisirt sehr leicht (WYRUBOW). Wird die siedende wässrige Lösung mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, so krystallisirt es in farblosen Nadeln mit $9H_2O$ (WEITH, *A.* 147, 329).

$4KCy.FeCy_2 + 3H_2O$ (Gelbes Blutlaugensalz). *Bildung.* Beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes, selbst von frischgefälltem Schwefeleisen (LIEBIG, *A.* 38, 20), — bei Gegenwart von Kali — FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 133) mit überschüssigem Cyankalium; beim Lösen von Eisen in Cyankaliumlösung (GEIGER, *A.* 1, 60). Beim Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge. — *Darstellung.* Wird im Großen bereitet durch Zusammenschmelzen von thierischen Stoffen und Abfällen mit Potasche und Eisen in eisernen Gefäßen. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die ausgeschiedenen Krystalle umkrystallisirt.

Weil Blutlaugensalz sich in der Hitze zersetzt, ist nicht wohl anzunehmen, dass die Schmelze fertiges Blutlaugensalz enthält (LIEBIG, *A.* 38, 20; REIMANN, *J.* 1853, 738). Dasselbe bildet sich offenbar erst beim Lösen aus dem KCN und den Eisensalzen (FeS u. s. w.).

Fabrikation und Ausbeute: HABICH, *J.* 1856, 794; BRUNNQUELL, *J.* 1856, 794; KARMRODT, *J.* 1857, 625; NÖLLNER, *A.* 108, 8 und besonders: R. HOFFMANN, *A.* 113, 81.

Reinigung. Enthält das käufliche Salz Kaliumsulfat, so löst man es in Wasser, fällt mit Bleiacetat oder mit Baryumacetat und versetzt das Filtrat vom $PbSO_4$ (resp. $BaSO_4$) mit Alkohol.

Citronengelbe, tetragonale Krystalle (BUNSEN). Krstallisirt monoklin (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 294). Spec. Gew. = 1,833 (THOMSON); 1,860 (SCHIFF, *A.* 113, 199); 2,052 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Eine bei 15° gesättigte wässrige Lösung hat ein spec. Gew. = 1,14409 (bei 15°) und hält im Liter 258,775 g Salz (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296). Unlöslich in Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Lösung (bei 15°) (SCHIFF, *A.* 113, 199).

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
19,1	1,1211	6,4	1,0380
12,8	1,0786	4,25	1,0243
8,5	1,0512	2,12	1,0121.

Geht bei der Elektrolyse zunächst in rothes Blutlaugensalz über und zerfällt dann in Berlinerblau, KCy, Cyan und gelbes Blutlaugensalz (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305; vrgl. SMEE; SCHÖNBEIN, *J. pr.* 30, 145). — Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von KCy und Kohleneisen (BERZELIUS). $4KCN.Fe(CN)_2 = 4KCN + FeC_2 + N_2$. Nach TERREIL (*J.* 1876, 310) wird beim Glühen von Blutlaugensalz nur sehr wenig Kohleneisen gebildet, sondern die schwarze Masse hält wesentlich Eisen, Eisenoxyduloxyd und Kohle. — Beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche entsteht kaliumcyanathaltiges Cyankalium. — Oxydationsmittel: Chlor, Brom, $KMnO_4$, H_2O_2 (BRODIE, *P.* 120, 302; WELTZIEN, *A.* 138, 142); führen gelbes Blutlaugensalz in rothes über. — Jod bildet mit gelbem Salz eine unbeständige Verbindung. — Salpetersäure erzeugt in der Wärme zunächst rothes Salz und dann Nitroprussidwasserstoffsäure. — Soll beim Kochen mit Salmiaklösung in Cyanammonium, KCl und Eisencyanid $Fe(CN)_3$ zerfallen (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 284). — Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erfolgt nach der Gleichung: $2(4KCy.FeCy_2) + 3H_2SO_4 = 6HCy + 2(KCy.FeCy_2) + 3K_2SO_4$ (WITTSTEIN, *J.* 1855, 437; ASCHOFF, *J.* 1861, 338). Beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 entweicht CO (FOWNES, *A.* 48, 38). — Beim Kochen mit Wasser und HgO geht alles Cyan als $HgCy_2$ in Lösung, während Eisenoxydhydrat, neben Quecksilber, ausgeschieden wird (H. ROSE, *Fr.* 1, 300). — Ueberschüssiges Blutlaugensalz, mit Eisenoxydlösung in Berührung, geht allmählich vollständig in rothes Salz über; die Umwandlung erfolgt bei Siedehitze rasch (WILLIAMSON, *A.* 57, 239; SKRAUP, *A.* 186, 380). Gelbes Salz reducirt bei gewöhnlicher Temperatur rasch Eisenoxydhydrat zu Eisenoxyduloxyd und geht in rothes Salz über; freies Alkali verhindert die Reaktion (SKRAUP). — Bildungswärme des gelben Blutlaugensalzes: BERTHELOT, *J.* 1874, 114.

Volumetrische Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes. Man löst 0,2 g

Salz in 200—300 ccm Wasser, säuert mit HCl (besser mit 1 g H_2SO_4 — GINTL, *Z.* 1867, 572) an und versetzt mit (auf Blutlaugensalz gestellter) Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Rothfärbung (de HAËN, *A.* 90, 160). Da der Uebergang von Gelb in Roth nicht bequem wahrzunehmen ist, so empfiehlt GINTL, der Lösung eine Spur eines Eisenoxydsalzes zuzusetzen und mit $KMnO_4$ zu titriren, bis die blaugrüne Färbung in Roth übergeht.

Anwendungen des gelben Blutlaugensalzes: zur Darstellung von Blausäure, Berlinerblau, Cyanüren u. s. w. Da Cyanmetalle beim Erhitzen mit Nitraten oder Chloraten heftig detoniren, so ist das gelbe Salz in der Sprengtechnik empfohlen worden („Weifses" Schiefspulver: 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz, 2 Thle. $KClO_3$, 1 Thl. Rohrzucker — AUGENDRE (1850); oder 28 Thle. gelbes Salz, 23 Thle. Zucker, 49 Thle. $KClO_3$. POHL, *J.* 1860, 695).

Verbindungen des gelben Blutlaugensalzes. $4KCy.FeCy_2 + 2NaNO_3 + 2KNO_3 = (2NaCy.2KCy).FeCy_2 + 4KNO_3$ (MARTIUS, *Z.* 1867, 319). — $4KCy.FeCy_2 + 3HgCy_2 + 4H_2O$ (KANE, *A.* 35, 357; LÖWE, *J.* 1857, 273).

$(NH_4Cy.3KCy).FeCy_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus 20 Thln. rothem Blutlaugensalz, 1 Thl. Glukose und überschüssigem Ammoniak (REINDEL, *J.* 1855, 438); — $(2NH_4Cy.2KCy).FeCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Aus $(2KCy.BaCy_2).FeCy_2$ und Ammoniumsulfat (REINDEL, *J.* 1867, 370). — Geht beim Kochen mit Wasser und MnO_2 in rothes Blutlaugensalz über (PLAYFAIR, *J.* 1856, 439). — $(2LiCy.2KCy).FeCy_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 274). — $(NaCy.3KCy).FeCy_2 + 3H_2O$ (REINDEL, *J.* 1855, 439; *Z.* 1868, 93); — $(2NaCy.2KCy).FeCy_2 + 8H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1867, 288); — $(3NaCy.KCy).FeCy_2 + 9H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1868, 601). Hält $12H_2O$ (WYRUBOW, *Bl.* 12, 99). — $4RbCy.FeCy_2 + 2H_2O$ (PICCARD, *J.* 1862, 125; WYRUBOW; *A. ch.* [4] 16, 307).

$2BeCy_2.FeCy_2 + 4Be(OH)_2 + 7H_2O$ (ATTERBERG, *J.* 1873, 258; vrgl. TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 276). — $2MgCy_2.FeCy_2 + 6H_2O$ (?) (BETTE, *A.* 22, 152; 23, 115); Verbindungen mit NH_3: BUNSEN, *A.* 16, 163. — $2CaCy_2.FeCy_2 + 12H_2O$ (BERZELIUS). Trikline Krystalle; 1 Thl. löst sich in 0,66 Thln. Wasser von 90° (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 301); — $(CaCy_2.6NaCy).2FeCy_2$ WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 283. — $2SrCy_2.FeCy_2 + 15H_2O$ (BETTE, *A.* 22, 148). Krystallform: WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 287; 21, 271. Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (WYRUBOW); — $(2KCy.SrCy_2).FeCy_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276); — $(CaCy_2.SrCy_2).FeCy_2 + 10H_2O$ (WYRUBOW). — $2BaCy_2.FeCy_2 + 6H_2O$ (BERZELIUS). Löslich in etwa 1000 Thln. Wasser bei 15° und in 100 Thln. Wasser bei 75° (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291); — $(2KCy.BaCy_2).FeCy_2 + 3H_2O$ (BUNSEN). Hält $5H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 279). — $2ZnCy_2.FeCy_2 + 3H_2O$ (SCHINDLER). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 485); — $4KCy.FeCy_2 + 3(2ZnCy_2.FeCy_2) + 12H_2O$ (WYRUBOW). — $(CdCy_2.2KCy).FeCy_2 + H_2O$ (HERRMANN, *A.* 145, 237). WYRUBOW (*A. ch.* [5] 8, 449) giebt die augenscheinlich unrichtige Formel $4KCy.FeCy_2 + 2CdCy_2.FeCy_2 + (CdK)Cy_4$ (?)$.FeCy_2 + 11H_2O$. — $2HgCy_2.FeCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (BUNSEN, *P.* 34, 139).

$4AlCy_3.3FeCy_2$ (TISSIER, *J.* 1857, 272). Hält $17H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 18, 446). — $(YtCy_3.KCy).FeCy_2 + 2H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — $(CeCy_3.KCy).FeCy_2 + 3H_2O$ (bei 100°) (JOLIN, *Bl.* 21, 535). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 451); — $4CeCy_3.3FeCy_2 + 30H_2O$ (WYRUBOW). — $(ErCy_3.KCy).FeCy_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — $4TlCy.FeCy_2 + 2H_2O$. Trikline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,37 Thle. und bei 101° 3,93 Thle. Salz (LAMY, DESCLOIZEAUX, *J.* 1868, 253; vrgl. WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 305).

$Ti_7(FeCy_6)_2 + 25H_2O$ (WYRUBOW); — $(K_3.Ti_3)(FeCy_6)_2 + 11H_2O$ (W.); — $4KCy.FeCy_2 + Ti_{22}(FeCy_6)_{11} + 43H_2O$ (?) (W.); — $(K_2.3TiO)(FeCy_6)_2 + 23H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 24, 357); — $(K_2.11TiO_2) + (FeCy_6)_6 + 110H_2O$ (?) (A.). — $(LaCy_3.KCy).FeCy_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $2SnCy_2.FeCy_2 + 4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 458); — $Sn_5(FeCy_6)_2 + 18\frac{1}{2}H_2O$ (?) (WYRUBOW); — $Sn_9(FeCy_6)_4 + 25H_2O$ (?) (WYRUBOW); — $10SnCy_4.4KCy.11FeCy_2 + 230H_2O$ (?) (ATTERBERG, *Bl.* 24, 357). — $2PbCy_2.FeCy_2 + 3H_2O$. Wird leicht rein und frei von Kalium erhalten (BERZELIUS).

$(5VdO.K_6)(FeCy_6)_4 + 60H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 24, 356); — $(VdO)_2Cy_4.FeCy_2 + 11H_2O$ (ATTERBERG); — $(K_{18}Vd)(FeCy_6)_6$ (?) (WYRUBOW). — $(5NbO.K_9)(FeCy_6)_6 + 10H_2O$ (ATTERBERG); — $(Nb_{12}.K_2)(FeCy_6) + 39H_2O$ (?) (WYRUBOW); — $(Nb_{16}.K)(FeCy_6)_2 + 67H_2O$ (?) (WYRUBOW). $4SbCy_3.3FeCy_2 + 25H_2O$ (ATTERBERG). — $Bi_2(FeCy_6) + 5H_2O$ (?) (WYRUBOW); — $Bi_4(FeCy_6)_5$ (MUIR, *J.* 1877, 282). — $BiCy_3.KCy.FeCy_2 + 7H_2O$ (ATTERBERG). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW).

$2CrCy_3.3FeCy_2 + 20H_2O$ (KAISER, *A. Spl.* 3, 169). — $Mo_2(FeCy_6) + 8H_2O$ und $+ 14H_2O$ (WYRUBOW); — $Mo_4(FeCy_6) + 20H_2O$ (W.); — $4KCy.FeCy_2 + Mo_8(FeCy_6) + 40H_2O$ (?) (W.); — $(3MoO_2.K_2)(FeCy_6)_2 + 2MoO_3 + 20H_2O$ (ATTERBERG); — $(Mo_2.K_6)(FeCy_6)_2 + 2MoO_3 + 12H_2O$ (A.). — $(DiCy_3.KCy).FeCy_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). Hält $2H_2O$ (WYRUBOW). — $(KW_2)(FeCy_6) + 7H_2O$ (WYRUBOW); — $(K_2W_5).(FeCy_6) + 20H_2O$ (W., vrgl. ATTERBERG, *Bl.* 24, 355). — $Ur(FeCy_6) + 10H_2O$ (WYRUBOW); — $4KCy.FeCy_2 + 3Ur_2(FeCy_6) + 12H_2O$ (W.); — $(K_2.3UrO_2).(FeCy_6)_2 + 6H_2O$ (ATTERBERG); — $(K_6.5UrO_2)(FeCy_6)_4 + 12H_2O$(A.).

$2MnCy_2.FeCy_2 + 7H_2O$ (WYRUBOW); — $4KCy.FeCy_2 + 5(2MnCy_2.FeCy_2) + 4H_2O$ (W.). — $2CoCy_2.FeCy_2 + 7H_2O$ (WYRUBOW); — $Co_7(FeCy_6)_4 + 22H_2O$ (W.). — $2CoCy_2.FeCy_2 + 8NH_3 + 10H_2O$ (CURDA, *Z.* 1869, 369); — $2CoCy_2.FeCy_2 + 12NH_3 + 9H_2O$ (CURDA); — $(2KCy.CoCy_2)$.

$FeCy_2$ (W.); — $K_5Co_5(FeCy_6)_4 + 14H_2O$ (W.). — $10NH_3.Co_2(NO_2)_2Cy_4.FeCy_2 + 7H_2O$ (Gibbs, Genth, *A.* 104, 314). Hält $6H_2O$ (Braun, *A.* 132, 47). — $2NiCy_2.FeCy_2 + 14H_2O$ und $+ 11H_2O$ (Wyrubow). — $2NiCy_2.FeCy_2 + 10NH_3 + 4H_2O$ (Reynoso, *J.* 1850, 358). — $2NiCy_2.FeCy_2 + 4NH_3 + H_2O$ (Reynoso); — $2NiCy_2.FeCy_2 + 2NH_3 + 4H_2O$ und $+ 9H_2O$ (Gintl, *J.* 1868, 305); — $2NiCy_2.FeCy_2 + 8NH_3 + 4H_2O$ (G.); — $2NiCy_2.FeCy_2 + 12NH_3 + 9H_2O$ (G.); — $(NiCy_2.2KCy).FeCy_2 + 3H_2O$ (Wyrubow); — $Ni_4(FeCy_6)_7 + 47H_2O$ (W.); — $4KCy.FeCy_2 + (Ni_6K_2)(FeCy_6)_3 + 13H_2O$ (W.).

$2OsCy_2.FeCy_2$ (Martius, *A.* 117, 368). — $2CuCy_2.FeCy_2 + 7H_2O$. Wird nur aus $4HCy.FeCy_2$ und $CuSO_4$ alkalifrei erhalten (Rammelsberg, *J.* 1847/48, 478). Hält $10H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [5] 8, 453); — $Cu.FeH_4O_4(CN)_4$ (Bong, *Bl.* 23, 231); — $2CuCy_2.FeCy_2 + 4NH_3 + H_2O$ (Bunsen, *P.* 34, 134; Monthiers, *J.* 1847/48, 478); — $2CuCy_2.FeCy_2 + 8NH_3 + H_2O$ (Monthiers); — $(2NH_4Cy.CuCy_2).FeCy_2$ (Schulz, *J.* 1856, 437); — $2NaCy.CuCy_2.FeCy_2$ (Schulz); — $2NaCy.Cu_2Cy_2.FeCy_2$ (Schulz). — $(2KCy.CuCy_2).FeCy_2 + H_2O$ (Schulz, Wyrubow); — $(2KCy.3CuCy_2)(FeCy_2)_2 + 12H_2O$ (Reindel, *Z.* 1868, 601; vrgl. Rammelsberg); — $2KCy.Cu_2Cy_2.FeCy_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Schulz); — $(3KCy.Cu_2Cy_2).FeCy_2 + 4H_2O$ (Bolley, *A.* 106, 228), hält $5H_2O$ (Wonfor, *J.* 1862, 233), hält $6H_2O$ (Wyrubow); — $4AgCy.FeCy_2 + H_2O$ (Wyrubow); — $4AgCy.FeCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (W.) hält $6H_2O$ (Gintl, *J.* 1869, 322). — Verhalten von Ferrocyansilber gegen Ammoniak: Weith, *Z.* 1869, 381.

Ferrocyanäthyl — s. S. 222.

Verbindungen des Eisencyanids $FeCy_3$. **Ferridcyanwasserstoffsäure** $3HCy.FeCy_3$. *Darstellung.* Aus Bleieisencyanid und Schwefelsäure (Gmelin). — Man versetzt eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von rothem Blutlaugensalz mit 2—3 Vol. rauchender Salzsäure (Schafarik, *J.* 1863, 308). — Braungrüne, dünne, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt sich beim Aufbewahren, rascher in wässriger Lösung, bläulich und scheidet einen blauen Niederschlag ab (Sch.).

$3NH_4Cy.FeCy_3 + 3H_2O$ (Bette, *A.* 23, 120). — $3[N(CH_3)_4.Cy].FeCy_3 + 3H_2O$ (Bernheimer, *B.* 12, 408); — $3[N(C_2H_5)_4.Cy].FeCy_3 + 4H_2O$ (Bernheimer). — $3NaCy.FeCy_3 + H_2O$ (Bette). —

$3KCy.FeCy_3$ (Rothes Blutlaugensalz). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Gmelin), oder überhaupt bei der Oxydation von gelbem Blutlaugensalz mit Brom, $MnKO_4$ ...; beim Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit Kali und Bleisuperoxyd (Böttger, *J.* 1859, 276). — Beim Kochen von Eisenoxydhydrat mit Cyankalium entsteht gelbes Blutlaugensalz (Wislicenus, *A.* 147, 325), aber bei überschüssigem $Fe(OH)_3$ rothes Salz (Skraup, *A.* 189, 376). — *Darstellung.* Man leitet in die wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor, bis dieselbe mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag mehr giebt (Gmelin). — Statt Chlor wendet man zweckmäßiger Brom an (Reichardt, *J.* 1870, 402).

Dunkelrothe Krystalle des rhombischen Systems (Schabus, *J.* 1850, 359; Handl, *J.* 1859, 276). Optische Eigenschaften der Krystalle: Schabus, *J.* 1850, 165; Beer, *J.* 1851, 173. — Spec. Gew. = 1,8004 (Schabus); 1,845 (Wallace, *J.* 1854, 378); 1,849 (Schiff, *A.* 113, 199); 1,817 (Buignet, *J.* 1861, 15). — 1 Thl. löst sich in 3,03 Thln. Wasser bei 4,4°; in 2,73 Thln. bei 10°; in 2,54 Thln. bei 15,6°; in 1,70 Thln. bei 37,8°; in 1,29 Thln. bei 100°; in 1,21 Thln. bei 104,4° (Wallace, *J.* 1854, 378). — Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit: Sorby, *J.* 1863, 96.

Die wässrige Lösung zersetzt sich am Lichte unter Bildung von gelbem Salz. — Unlöslich in absolutem Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 13° (Schiff, *A.* 113, 199).

% Gehalt	Spec. Gew.	% Gehalt	Spec. Gew.
3,06	1,0158	12,2	1,0668
6,1	1,0320	18,33	1,1026
9,2	1,0492	27,5	1,1630

Gelbes Blutlaugensalz wird von Wasserstoffsuperoxyd in rothes Salz übergeführt, das rothe Salz wird aber durch H_2O_2 zu gelbem Salze reducirt (Weltzien, *A.* 136, 166). — Beim Einleiten von Chlor in rothes Salz scheidet sich Berliner Grün $3FeCy_2.10FeCy_3$ ab. — Beim Einleiten von NO_2 entsteht Nitroprussidwasserstoff (Bunge, *Z.* 1866, 82). — Beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd wird alles Cyan als $HgCy_2$ erhalten. — Rothes Blutlaugensalz ist, bei Gegenwart von Alkalien, ein kräftiges Oxydationsmittel. Beim Kochen mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff (Monthiers, *J.* 1847/48, 479). Eine mit KHO versetzte Lösung von rothem Salz führt Bleioxyd in Bleisuperoxyd über, Chromoxyd in Chromsäure u. s. w. (Boudault, *J. pr.* 36, 23; — Wallace, *J.* 1854, 377).

— Durch Reduktionsmittel (H_2S — WILLIAMSON, *A.* 57, 237; alkalische Alkalisulfide — LIESCHING, *J.* 1853, 682; KJ — LENSSEN, *A.* 91, 240; $SnCl_2$ ...) wird rothes Blutlaugensalz in gelbes umgewandelt. Unterschwefligsaures Natrium reducirt in der Kälte das rothe Salz zu gelbem, unter Abscheidung von Schwefel (DIEHL, *J.* 1860, 79). Beim Kochen mit $Na_2S_2O_3$ entstehen daneben Schwefeleisen und Rhodankalium (LÖWE, *J.* 1857, 273). — Frisch gefälltes Silber, in eine conc. wässrige Lösung von rothem Salz gebracht, bewirkt Reduktion: $4(3KCy.FeCy_3) + Ag_4 = 4AgCy.FeCy_2 + 3(4KCy.FeCy_2)$ (EDER, *J. pr.* [2] 16, 211). — Von Eisenoxydullösungen wird rothes Blutlaugensalz bei Siedehitze rasch zu gelbem Salz reducirt (WILLIAMSON, *A.* 57, 237). In der Kälte erfolgt keine Reduktion (SKRAUP, *A.* 186, 380). Bei Gegenwart freien Alkalis wird das rothe Salz von Eisenoxydulhydrat rasch zu gelbem Salz reducirt (SKRAUP).

Quantitative Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes. Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkalium und fügt conc. Salzsäure hinzu, so lange noch eine dunkle Färbung eintritt. Das ausgeschiedene Jod wird durch (titrirte) schweflige Säure und Jod bestimmt (LENSSEN, *A.* 91, 240). — Modifikation des Verfahrens von MOHR: *A.* 105, 62.

Verbindungen des rothen Blutlaugensalzes. $3KCy.FeCy_3 + KJ$. *Bildung.* Beim Auflösen von Jod in gelbem Blutlaugensalz (PREUSS, *A.* 29, 323; MOHR, *A.* 105, 58; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Sehr unbeständig. — $(2NH_4Cy.KCy).FeCy_3$ (SCHALLER, *J.* 1864, 302); — $(2NaCy.KCy).FeCy_3$ (REINDEL, *J.* 1867, 371; 1869, 320); — $(NaCy.2KCy).FeCy_3$ (WYRUBOW, *Bl.* 12, 98); — $(3NaCy.3KCy).2FeCy_3$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (LAURENT, *J.* 1849, 291). — $3MgCy_2.2FeCy_3$ (BETTE, *A.* 23, 124); — $(KCy.MgCy_2).FeCy_3$ (REINDEL, *J.* 1868, 302). — $3CaCy_2.2FeCy_3$ (BETTE); — $(KCy.CaCy_2).FeCy_3$ (MOSANDER, *P.* 25, 391). — $3BaCy_2.2FeCy_3 + 20H_2O$ (SCHULER, *J.* 1878, 330); — $(KCy.BaCy_2).FeCy_3 + 3H_2O$ (BETTE, *A.* 23, 128); — $3CdCy_2.2FeCy_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 10, 413); — $3CdCy_2.2FeCy_3 + 4NH_3 + 2H_2O$ (WYRUBOW); — $CeCy_3.FeCy_3 + 4H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $3PbCy_2.2FeCy_3 + 16H_2O$ (GINTL, *J.* 1869, 323). Monokline Krystalle. Hält $4H_2O$. (SCHULER, *J.* 1878, 330). Wird in wässriger Lösung von fein vertheiltem Silber reducirt: $2(3PbCy_2.2FeCy_3) + 4Ag = 4AgCy.FeCy_2 + 3(2PbCy_2.FeCy_2)$ (EDER, *J. pr.* [2] 16, 211); — $3PbCy_2.2FeCy_3 + 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$, — $3PbCy_2.2FeCy_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$, — $(NH_4Cy.PbCy_2).FeCy_3 + 3H_2O$ (SCHULER); — $(KCy.PbCy_2).FeCy_3 + 1^1/_2H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 10, 409). Hält $3H_2O$ (SCHULER). $Bi_3(FeCy_6)_5$ (MUIR, *J.* 1877, 282). — $3CrCy_3.2FeCy_3$ (STRIDSBERG. *J.* 1864, 304); — $(CrCy_3.5NH_3).FeCy_3 + 1^1/_2H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 49). — $3CoCy_2.2FeCy_3 + 4NH_3 + 6H_2O$ (BRAUN, *A.* 125, 163); — $(CoCy_3.5NH_3).FeCy_3 + 1^1/_2H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 232; CHRISTENSEN); — $(CoCy_3.6NH_3).FeCy_3 + ^1/_2H_2O$ (GIBBS, GENTH). Ist wasserfrei (BRAUN, *A.* 125, 182). — $2(3AgCy.FeCy_3) + 3NH_3 + ^1/_2H_2O$ (GINTL, *J.* 1869, 321).

Eisencyanürcyanide. **Berlinerblau** $Fe_7Cy_{18} = 4FeCy_3.3FeCy_2$. *Bildung.* Beim Fällen eines Eisenoxydsalzes mit gelbem Blutlaugensalz; — bei der Oxydation von Eisenblausäure $4HCy.FeCy_2$. — *Darstellung.* Das reinste Blau — Pariser Blau — wird durch Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit überschüssigem Eisenoxydnitrat bereitet. Nur dieses Blau zeigt auf dem Bruch einen kupferigen Metallglanz. Das käufliche „Berliner Blau" erhält man durch Fällen von gelbem Salz mit Eisenvitriol, dem meist Alaun zugesetzt wird, und Oxydiren des Niederschlages mit Salpetersäure oder Chlor. Um hellere Nuancen von Blau zu erzielen, werden demselben erhebliche Mengen von Baryumsulfat, Thon, Stärke u. drgl. zugesetzt. Es heißt dann „Mineralblau".

Das Berliner Blau war die erste bekannte Cyanverbindung. Es wurde zufällig vom Färber DIESBACH in Berlin (1704) entdeckt, als dieser ein vom Chemiker DIPPEL bezogenes, cyankaliumhaltiges Aetzkali benutzte, um Florentiner Lack darzustellen, durch Fällen von Cochenilleabsud mit Alaun, Eisenvitriol und Kali. DIPPEL hatte das Kali vorher benutzt, um thierisches Oel (Oleum animale Dippeli) darüber zu destilliren, und derselbe erkannte daher sofort den Ursprung der das Blau liefernden Substanz. DIPPEL stellte das Berliner Blau dar durch Calciniren von Blut mit Kali und Fällen des Produktes mit Eisenvitriol. Die Darstellung blieb Geheimniss, bis WOODWARD (1724) das Verfahren zur Gewinnung von Berlinerblau veröffentlichte.

Dunkelblaue Masse von muscheligem Bruche. Kupferglänzend. Nicht giftig. Sehr hygroskopisch: hält bei 30—40° getrocknet noch $9H_2O$ (= 28%) Wasser (WILLIAMSON, *A.* 57, 240). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren. Löst sich in Oxalsäure mit tiefblauer Farbe (= blaue Tinte) und in weinsaurem Ammoniak mit violetter Farbe. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxydhydrat und gelbes Salz: $4FeCy_3.3FeCy_2 + 12KHO = 4Fe(OH)_3 + 3(4KCy.FeCy_2)$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd in Eisenoxydhydrat und Cyanquecksilber. — Im Vacuum dem Licht ausgesetztes Berlinerblau entfärbt sich unter Entwickelung von Cyan (oder HCy?) und Abscheidung von Eisenoxyd (CHEVREUL, *J.* 1849, 292). Eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure lässt im Sonnenlichte alles gelöste Blau fallen (SCHORAS, *B.* 3, 12).

Ammoniakalisches Berlinerblau $Fe_7Cy_{18} + 6NH_3 + 9H_2O$ (MONTHIERS, *Berz. Jahresb.* 27, 172). *Darstellung.* Man giefst eine ammoniakalische Lösung von Eisenchlorür in gelbes Blutlaugensalz und lässt den Niederschlag sich an der Luft oxydiren. — Blauer Niederschlag, unlöslich in weinsaurem Ammoniak (Unterschied von Berlinerblau).

Turnbull's Blau $Fe_5Cy_{12} = 3FeCy_2.2FeCy_3$. *Bildung.* Beim Fällen eines Eisenoxydsalzes mit rothem Blutlaugensalz. $2(3KCy.FeCy_3) + 3FeSO_4 = 3FeCy_2.2FeCy_3 + 3K_2SO_4$. — Dunkelblau mit einem Stich ins Kupferrothe. Hält im lufttrocknen Zustande $13H_2O$ (= 28% Wasser) (WILLIAMSON, *A.* 57, 244). Der frisch gefällte Niederschlag oxydirt sich an der Luft und geht dabei in Berliner Blau über (WILLIAMSON). Zerfällt mit festen Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes Blutlaugensalz. $3FeCy_2.2FeCy_3 + 6KHO = 3Fe(OH)_2 + 2(3KCy.FeCy_3)$ und $Fe(OH)_2 + 3KCy.FeCy_3 + KHO = Fe(OH)_3 + 4KCy.FeCy_2$.

Lösliches Berlinerblau $KFe_2Cy_6 + {}^7/_4H_2O$ (bei 100°) = $(KCy.FeCy_2).FeCy_3$ = $(KCy.FeCy_3).FeCy_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Eisenoxydlösung mit überschüssigem gelben Blutlaugensalz (BRÜCKE, *J.* 1866, 288; REINDEL, *Z.* 1868, 93). $4KCy.FeCy_2 + FeCl_3 = (KCy.FeCy_2).FeCy_3 + 3KCl$ oder von Eisenoxydlösung mit überschüssigem rothen Salz (SKRAUP, *A.* 186, 374). $3KCy.FeCy_3 + FeSO_4 = (KCy.FeCy_3).FeCy_2 + K_2SO_4$. — Durch Kochen des „weifsen Rückstandes" $KCy.FeCy_2$ mit verdünnter (1 Vol. HNO_3, 20 Vol. H_2O) Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 228). $4(KCy.FeCy_2) + O + H_2O = 2(KCy.FeCy_2.FeCy_2) + 2K(OH)$. — Dunkelblau. Löslich in Wasser, aber unlöslich in Salzlösungen (KCl) und in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung auch durch Mineralsäuren gefällt. Hält lufttrocken $4H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1868, 253) und, im Vacuum bei 100° getrocknet, noch $1^3/_4H_2O$ (SKRAUP). Das bei 100° getrocknete Blau ist unlöslich in Wasser. Dem frischgefällten Blau sind stets Alkalisalze beigemengt. Entfernt man dieselben durch Waschen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,913) in der Kälte, so wird es ebenfalls unlöslich in Wasser. Das nach WILLIAMSON dargestellte Blau hält $2H_2O$ und ist in Wasser unlöslich. — Die wässrige Lösung des löslichen Berlinerblau giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Berlinerblau: $3(KCy.FeCy_3.FeCy_2) + FeCl_3 = 4FeCy_3.3FeCy_2$, und mit Eisenvitriol einen Niederschlag von Turnbull's Blau $2(KCy.FeCy_3.FeCy_2) + FeSO_4 = 3FeCy_2.2FeCy_3 + K_2SO_4$ (SKRAUP). — Setzt sich beim Digeriren mit gelbem Blutlaugensalz um in rothes Salz und „weifsen Rückstand". $4KCy.FeCy_2 + KCy.FeCy_2.FeCy_3 = 3KCy.FeCy_3 + 2(KCy.FeCy_2)$. — Zerfällt beim Behandeln mit Aetzkali in Eisenoxyd und gelbes Blutlaugensalz: $KCy.FeCy_3.FeCy_2 + 3KHO = 4KCy.FeCy_2 + Fe(OH)_3$. Nach WYRUBOW (*A. ch.* [5] 8, 467) zerfällt eine wässrige Lösung von löslichem Berlinerblau auf Zuzatz von KCl, in rothes Blutlaugensalz und das in Wasser weniger lösliche Blau $K_6Fe_{17}Cy_{48}$ (?). $18(KCy.FeCy_2.FeCy_3) = 2(3KCy.FeCy_3) + 2(K_6Fe_{17}Cy_{48})$. — Metallsalze bewirken mit löslichem Berlinerblau Niederschläge wie $(Zn_4Fe)(FeCy_6)_2$.

Die dem löslichen Blau entsprechende Ammoniumverbindung $(NH_4Cy.FeCy_2.FeCy_3) + 1^1/_2H_2O$ ist viel beständiger und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt. — Aus den Eigenschaften des löslichen Berlinerblau erklärt sich der Umstand, dass man aus gelbem Blutlaugensalz und Eisensalzen sowohl Berlinerblau als Turnbull's Blau darstellen kann. Für den letztern Fall hat man: $2(4KCy.FeCy_2) + FeCl_2 + 2FeCl_3 = 8KCl + 3FeCy_2.2FeCy_3$.

Berliner Grün $Fe_3(CN)_8 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in gelbes Blutlaugensalz (PELOUZE, *A. ch.* [2] 69, 40); bei längerem Kochen von löslichem Berlinerblau mit Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 232). Die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und der Niederschlag wiederholt mit conc. HCl ausgekocht. — Grünes Pulver. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Ist gegen Chlor und conc. Salzsäure beständiger als Berlinerblau.

Weisser Rückstand von der Blausäurebereitung $(KCy.FeCy_2)_2 = (KCy.FeCy_2).FeCy_2$ (Derivat des gelben Blutlaugensalzes). *Bildung.* Bei der Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verd. Schwefelsäure wird nur die Hälfte des Cyans im Blutlaugensalz als Blausäure erhalten (GEIGER; WILLIAMSON, *A.* 57, 227). $2(4KCy.FeCy_2) + 3H_2SO_4 = 6HCy + (2KCy.2FeCy_2) + K_2SO_4$. Derselbe Körper entsteht beim Kochen von Eisenblausäure mit Kaliumsulfat (ASCHOFF, *J.* 1861, 340) $4HCy.FeCy_2 + K_2SO_4 = 3HCy + (KCyFeCy_2) + KHSO_4$. Aber nicht beim Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenvitriol; in diesem Falle erfolgt die Umsetzung: $4(4KCy.FeCy_2) + 5FeSO_4 = 5K_2SO_4 + 3(2KCy.3FeCy_2)$ (ASCHOFF). — Weifses Pulver, unlöslich in Wasser. Bläut sich an der Luft. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3, Cl) in lösliches Berlinerblau übergeführt. Zerfällt durch Aetzkali in Eisenoxydul und gelbes Salz: $(KCy.FeCy_2).FeCy_2 + 2KHO = Fe(OH)_2 + 4KCy.FeCy_2$. — Die dem weifsen Rückstand analogen Verbindungen $2(NH_4Cy.FeCy_2)$ und $2(NaCy.FeCy_2)$ erhält man beim Kochen von Eisenblausäure mit $(NH_4)_2SO_4$ oder mit Na_2SO_4 (ASCHOFF).

Superferridcyankalium $KCy.FeCy_4 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rothem Blutlaugensalz mit $KClO_3$ und HCl (SKRAUP, *A.* 189, 368; vrgl. BONG, *Bl.* 23, 231). — *Darstellung.* In die erwärmte Lösung von 50 g rothem Blutlaugensalz und 4 g $KClO_3$ giefst man 18 g Salzsäure (spec. = 1,196), die vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurde. Das Gemenge bleibt 24 Stunden kalt stehen und wird dann in das gleiche Volumen starken Alkohols filtrirt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (SKRAUP). — Amorph. Dunkel-schwarzviolett. Reagirt neutral; riecht stark nach Cyan. Sehr hygroskopisch. In Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr unbeständig. Wird selbst im Dunkeln bald grünlichschwarz und löst sich dann in Wasser nicht mehr mit violetter, sondern mit grüner Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Eisenoxydhydrat und rothes Blutlaugensalz; beim Kochen mit Salzsäure entstehen Eisenchlorid und Berliner Grün. Kochende Kalilauge spaltet in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz und Kaliumcyanat. Beim Erwärmen mit Natriumnitritlösung oder mit Salpetersäure entsteht Nitroprussidkalium. Natriumamalgam reducirt zu rothem, resp. gelbem Blutlaugensalz, unter Abscheidung von Eisenoxyd. Schwefelamonium fällt sofort Schwefeleisen.

Charakteristische Reaktion. Oxydfreier Eisenvitriol erzeugt einen bläulichgrünen Niederschlag, der von Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes und rothes Blutlaugensalz zerlegt wird.

Nitroprussidwasserstoff $C_5N_6H_2FeO + H_2O = Fe(CN)_4.NO.CN.H_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz; bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenblausäure. $3HCy.FeCy_3 + NO = Fe(NO)(CN)_5H_2 + HCN$ (PLAYFAIR, *A.* 74, 317). (Bei allen diesen Reaktionen geht das gelbe Salz erst in rothes über). Beim Behandeln von rothem Salz mit NO_2 (BUNGE, *Z.* 1866, 82) oder mit salpetriger Säure (HADOW, *Z.* 1866, 579). Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf den Niederschlag, welchen KCy in Eisenvitriol bewirkt (STAEDELER, *A.* 151, 1). Aus den Nitrosulfureten des Eisens mit KCy oder mit $HgCy_2$ (ROUSSIN, *A.* 107, 124). — Die freie Nitroprussidwasserstoffsäure erhält man aus dem Silbersalz mit HCl oder aus dem Baryumsalz mit H_2SO_4. Sie bildet dunkelrothe, äufserst zerfliefsliche Krystalle; löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Stark sauer. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Die Umwandlungen der Säure sind fast ausschliefslich am Natriumsalz (s. d.) studirt.

Salze: PLAYFAIR. — $(NH_4)_2.FeCy_5(NO)$ (bei 100°). Rhombische Krystalle. — $Na_2.FeCy_5(NO) + 2H_2O$ (KYD, *A.* 74, 340). *Darstellung.* Man erwärmt 4 Thle. zerriebenes, gelbes Blutlaugensalz mit $5^1/_2$ Thln. käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so lange, bis die Lösung mit Eisenoxydulsalzen keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Dann lässt man erkalten, filtrirt vom Salpeter ab und concentrirt das Filtrat, so lange noch KNO_3 auskrystallisirt. Endlich wird mit Soda neutralisirt und die filtrirte Lösung verdunstet (OVERBECK, *J.* 1852, 438). — ROUSSIN (*J.* 1852, 438) befördert die Abscheidung des Salpeters durch Zusatz von Alkohol. — Man versetzt eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumnitrit, Eisenchlorid und stark verdünnter Schwefelsäure. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hält die Lösung weder Ferro- noch Ferridcyansalz. Sie wird nahezu neutralisirt, filtrirt und mit Kupfersulfat gefällt (WEITH, *A.* 147, 337) [Rationeller wäre es Eisenoxydulsalz zuzusetzen: $5(4KCy.FeCy_2) + FeSO_4 + 6NaNO_2 + 6H_2SO_4 = 6(K_2Fe[NO]Cy_5) + 4K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O$] (BEILSTEIN). — Den Niederschlag von Nitroprussidkupfer zerlegt man durch Digeriren mit (höchstens der theoretischen Menge) verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung.

Rubinrothe, monokline Prismen (PLAYFAIR). Krystallisirt rhombisch (RAMMELSBERG, *J.* 1852, 439). Spec. Gew. = 1,6896 bei 25° (CLARKE, *J.* 1877, 43); 1,713 — 1,731 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Löslich in $2^1/_2$ Thln. Wasser von 16°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und auch in der Kälte, namentlich im Sonnenlichte. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Eisenoxyd, Natriumnitrit und gelbes Blutlaugensalz. 1) $Na_2.Fe(NO)Cy_5 + 2NaOH = NaNO_2 + 3NaCy.FeCy_2$; — 2) $6(3NaCy.FeCy_2) + 2NaOH = Fe(OH)_2 + 5(4NaCy.FeCy_2)$; — das abgeschiedene Eisenoxydul wird von unzersetztem Nitroprussidsalz und Natriumnitrit zu Oxyd oxydirt (STAEDELER, *A.* 151, 17). — Wird von Zink oder Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff werden Berlinerblau und Schwefel gefällt, während die Lösung gelbes Blutlaugensalz enthält.

$K_2.Fe(NO)Cy_5 + 2H_2O$. Dunkelrothe, monokline Krystalle. Löslich in 1 Thl. Wasser von 16°. — $K_2.Fe(NO)Cy_5 + 2KOH$. Hellgelb; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ca.Fe(NO)Cy_5 + 4H_2O$. — $Ba.Fe(NO)Cy_5 + 6H_2O$. Quadratische Krystalle. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Zn.Fe(NO)Cy_5$. Lachsfarbiger Niederschlag. — $Cu.Fe(NO)Cy_5 + 2H_2O$. Blassgrüner Niederschlag, unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser. Wird am Lichte schiefergrau. — $Ag_2.Fe(NO)Cy_5$. Fleischfarbener Niederschlag,

unlöslich in verd. Salpetersäure, löslich in NH_3. Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Ammoniak.

Nitroprussidnatrium ist ein ausgezeichnetes Reagenz auf Alkalisulfide, indem es in einer Lösung der letztern eine prächtige purpurviolette Färbung erzeugt. Die Lösung wird aber bald roth, scheidet Eisenoxyd und Schwefel aus und hält dann Ferrocyannatrium, Rhodannatrium und Natriumnitrit; gleichzeitig wird etwas Blausäure, Stickstoff und Ammoniak entwickelt. Aus einer conc. Lösung von Schwefelnatrium und Nitrogrussidnatrium fällt Alkohol den blauen Körper: $2[Na_2Fe(NO)Cy_5] + Na_2S + 2H_2O$. Derselbe färbt sich an der Luft rasch grün (P.). — Die Reaktion zwischen Alkalisulfiden und Nitroprussidnatrium kann auch zum Nachweis von freien Alkalien und Erden benutzt werden. Leitet man in eine Lösung von Alkali (1 Thl. in 20000 Thln. Wasser) einige Blasen H_2S, setzt dann Nitroprussidnatrium zu, so entsteht die violette Färbung. Alkalisch reagirende Salze (Soda, Borax, Natriumphosphat u. s. w.) geben mit H_2S und Nitroprussidnatrium dieselbe Reaktion; ebenso alkalisch reagirende organische Basen (Nikotin ...) (OPPENHEIM, *J.* 1860, 236). — Eine conc. Lösung von Schwefelcalcium wird durch Nitroprussidnatrium gefärbt, eine verdünnte aber nicht. Das Schwefelcalcium ist dann eben in Aetzkalk und H_2S zerfallen. Setzt man nun der Lösung einen Tropfen Alkali hinzu, so tritt die Färbung sofort ein (BÉCHAMP, *Z.* 1866, 382).

Cyankobalt. Nur die Doppelsalze des Cyanids $CoCy_3$ sind beständig. Dieselben entsprechen vollkommen den Ferridcyanverbindungen. Versetzt man die Lösung eines Kobaltaxydulsalzes mit überschüssigem Cyankalium, so entsteht eine klare Lösung, die Koboltcyanürcyankalium $CoCy_2.(KCy)_x$ enthält. Die Lösung entwickelt in der Wärme Wasserstoff und hält nun Kobaltcyanidcyankalium. $CoCy_2 + 4KCy + H_2O = CoCy_3.3KCy + KHO + H$. — Aus einer Kobaltlösung fällt KCy fleischfarbenes Kobaltcyanür $CoCy_2 + 2H_2O$ (ZWENGER, *A.* 62, 166). Beim Erwärmen wird es, unter Wasserverlust, blau. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in KCy und in NH_3.

Kobaltcyanürcyankalium lässt sich nur isoliren, wenn man Kobaltlösung mit wenig überschüssigem Cyankalium versetzt und die mit Eis gekühlte, rothe Lösung mit Alkohol fällt (DESCAMPS, *Z.* 1868, 592 und *Bl.* 31, 51). Das Salz ist roth, sehr zerfliesslich, unlöslich in Alkohol und verändert sich an der Luft. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Kobaltcyanidcyankalium und Kobaltoxyd, noch rascher bei Zusatz von Cyankalium. Dieselbe Verbindung entsteht aus Kobaltcyanidcyankalium und Natriumamalgam. — Versetzt man eine conc. Lösung von Kobaltnitrat mit viel Aetzkali und dann mit Cyankalium, so hinterbleibt ein grünes Pulver $CoCy_2.KCy$, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Cyankalium löst (DESCAMPS).

Kobaltidcyanwasserstoff $3HCy.CoCy_3 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Aus Kobaltidcyankupfer und H_2S (ZWENGER, *A.* 62, 157).

Kleine farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Sehr beständig: zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Salzsäure oder rauchender Salpetersäure. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht Kobaltcyanürcyanid.

Kobaltidcyanide: ZWENGER; WESELSKY, *B.* 2, 588; SCHULER, *J.* 1879, 325.

Volumetrische Bestimmung der Kobaltidcyanalkalien. Man versetzt die Lösung mit etwas K_2CrO_4 und titrirt mit Normalsilberlösung, bis der weifse, käsige Niederschlag eine rothe Färbung annimmt (BRAUN, *Z.* 1866, 283).

$3NH_4Cy.CoCy_3 + {}^1/_2H_2O$ (Z.). — $3NaCy.CoCy_3 + 2H_2O$; — $(NH_4Cy.2NaCy).CoCy_3$ (W.). $3KCy.CoCy_3$ (Z.). Plattgedrückte, achtseitige Säulen. Rhombische Krystalle, isomorph mit rothem Blutlaugensalz (HANDL, *J.* 1859, 276). Spec. Gew. = 1,906 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kali oder mit Quecksilberoxyd. Aus der conc. wässrigen Lösung fällen conc. H_2SO_4 oder HNO_3 Kobaltidcyanwasserstoff. — $(NH_4Cy.CaCy_2).CoCy_3 + 10H_2O$ (W.); — $(KCy.CaCy_2).CoCy_3 + 9H_2O$ (W.). $3SrCy_2.2CoCy_3 + 20H_2O$ (W.); — $(NH_4Cy.SrCy_2).CoCy_3 + 10H_2O$ (W.); — $(KCy.SrCy_2).CoCy_3 + 9H_2O$ (W.). — $3BaCy_2.2CoCy_3 + 22H_2O$ (Z.); — $(NH_4Cy.BaCy_2).CoCy_3 + H_2O$ (W.); — $(LiCy.BaCy_2).CoCy_3 + 15H_2O$ (W.); — $(KCy.BaCy_2).CoCy_3 + 11H_2O$ (W.); — $3BaCy_2.2CoCy_3 + Ba(OH)_2$ (W.); — $3BaCy_2.2CoCy_3 + BaCl_2 + 16H_2O$ (W.). — $YtCy_3.CoCy_3 + 2H_2O$ (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — $3TlCy.CoCy_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,6 Thle.; bei 9,5° 5,86 Thle.; bei 19,5° 10,04 Thle. Salz (FRONMÜLLER, *J.* 1876, 317). — $3PbCy_2.2CoCy_3 + 4H_2O$ (Z.). Leicht in Wasser lösliche Blättchen. Hält $7H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 1,77 Thln. Wasser (S.). — $3PbCy_2.2CoCy_3.6PbO + 3H_2O$ (Z.); — $3PbCy_2.2CoCy_3.3Pb(OH)_2 + 11H_2O$. Kleine Würfel (S.). — $3PbCy_2.2CoCy_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$ Nadeln; 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 16,91 Thln. Wasser (S.); — $NH_4Cy.PbCy_2.CoCy_3 + 3H_2O$. Löslich bei 19° in 8,31 Thln. Wasser (S.); — $KCy.PbCy_2.CoCy_3 + 3H_2O$. Löslich bei 18° in 6,74 Thln. Wasser (S.). — $CrCy_3.5NH_3.CoCy_3 + 1{}^1/_2H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 51); — $CrCy_3.CoCy_3 +$

$6NH_3$ (Braun, *A.* 125, 183); — $3CoCy_2.2CoCy_3 + 14H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen von Kobaltsulfat mit Kobaltidcyankalium (Z.). — Hellrother Niederschlag, unlöslich in Wasser und Säuren. Giebt an conc. Säuren Wasser ab und färbt sich dann blau. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Kobaltidcyanwasserstoff mit mäßig verdünnter Schwefelsäure. Nur hält sie dann blos $12H_2O$ (Z.). — $CoCy_3.5NH_3.CoCy_3 + 1^1/_2H_2O$; (Gibbs, Genth, *J.* 1857, 232; Christensen); — $CoCy_3.6NH_3.CoCy_3 + ^1/_2H_2O$. (Gibbs, Genth, *J.* 1857, 236). — $3NiCy_2.2CoCy_3 + 12H_2O$ (Z.); — $3NiCy_2.2CoCy_3 + 4NH_3 + 7H_2O$ (Z.). — $3CuCy_2.2CoCy_3 + 7H_2O$ (Z.); — $3CuCy_2.2CoCy_3 + 4NH_3 + 10H_2O$ (Z.). — $3AgCy.CoCy_3$ (Z.); — $3AgCy.CoCy_3 + NH_3 + ^1/_2H_2O$ (Z.).

Cyannickel. Das Nickel bildet nur Doppelverbindungen des Cyanürs $NiCy_2$. Diese Doppelcyanide werden von Säuren, Quecksilberoxyd, sowie von Chlor oder Brom leicht zerlegt (Unterschied und Trennung des Nickels vom Kobalt). Säuren scheiden Nickelcyanür ab; HgO fällt ein Gemenge von $NiCy_2$ und NiO; Chlor oder Brom fällen schwarzes Nickeloxyd.

Nickelcyanür $NiCy_2 + xH_2O$ wird durch Fällen einer Nickellösung mit KCy erhalten. Es ist ein hellapfelgrüner Niederschlag, der nach dem Entwässern braun wird. Beim Erhitzen erglimmt Cyannickel und hinterlässt ein magnetisches Gemenge von Nickel und Kohlenstoffnickel (Wöhler). Leicht löslich in KCy mit gelber Farbe. —

$2NaCy.NiCy_2 + 3H_2O$ (Rammelsberg). — $2KCy.NiCy_2 + H_2O$ Morgenrothe, monokline Prismen (Rammelsberg, *J.* 1853. 401). Spec. Gew. = 1,875 bei 11°; = 1,871 bei 14,5° (Clarke, *J.* 1877, 43). Krystallisirt auch mit $^1/_2H_2O$ (Rammelsberg, *Berz. Jahresb.* 18, 163). — $SrCy_2.NiCy_2 + xH_2O$. Monokline Krystalle (Handl, *J.* 1859, 273). — $BaCy_2.NiCy_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (Handl). Darstellung: Weselsky, *B.* 2, 590.

Cyanplatin. Platincyanür $PtCy_2$. *Bildung.* Beim Glühen von Quecksilberplatincyanür (Döbereiner, *A.* 17, 252; Quadrat, *A.* 63, 186); beim Erwärmen von Kaliumplatincyanür mit starker Schwefelsäure (Knop, Schnedermann, *Berz. Jahresb.* 27, 193). Beim Fällen einer neutralen Platinchlorürlösung mit $HgCy_2$ (Rössler, *Z.* 1866, 177). — *Darstellung.* Man erhitzt Ammoniumplatincyanür auf 300° (Schafarik, *J.* 1855, 444). — Gelb. Das frisch gefällte Cyanür löst sich in NH_3; das erhitzte Cyanür ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber in KCy.

Platinblausäure $2HCy.PtCy_2$. *Darstellung.* Aus Kupferplatincyanür und H_2S (Quadrat). — Blauschwarze, krystallwasserhaltige Prismen. Zerfließlich. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ist bei 100° wasserfrei. Zerfällt oberhalb 100° in HCy und Platincyanür. Krystallisirt auch mit $5H_2O$ in zinnoberrothen Prismen mit blauem Flächenschiller (Weselsky, *J.* 1856, 440).

$PtCy_2.2NH_3$. *Darstellung.* Man fällt eine ammoniakalische Lösung von $PtCl_2$ mit KCy (Buckton, *A.* 78, 330). — Gelblichweiße, mikroskopische Krystalle. Zerfällt mit Silberlösung in $2AgCy.PtCy_2$ und $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. — $2NH_4Cy.PtCy_2 + 3H_2O$ (Knop, Schnedermann). Krystallisirt mit $2H_2O$ in gelben, mit $1H_2O$ in farblosen Krystallen (Schafarik). — $2(NH_3O.HCy).PtCy_2 + 2H_2O$. Dunkelorange, prismatische, zerfließliche Krystalle (Scholz, *M.* 1, 900). — $NH_4Cy.NH_3O.HCy.PtCy_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Prismen (Scholz). — $LiCy.NH_3O.HCy.PtCy_2 + 3H_2O$. Purpurrothe Krystalle mit smaragdgrünem Reflex (Scholz). — $2N(CH_3)H_3Cy.PtCy_2$ (Debus, *A.* 128, 205). — $[N(C_2H_5)H_2.HCy]_2.PtCy_2$. Farblose, tetragonale Krystalle (Scholz). — $[N(C_2H_5)_2H.HCy]_2.PtCy_2$. Trikline Krystalle (Scholz). — $[N(C_2H_5)_3.HCy]_2.PtCy_2$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 80° (Scholz). — $2NaCy.PtCy_2 + 3H_2O$ (Schafarik; Quadrat, *A.* 70, 302). — $2KCy.PtCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man digerirt Platinchlorid oder besser Platinchlorür mit überschüssigem KCy. — Man erwärmt Platinsalmiak mit KCy und etwas Aetzkali (Martius, *A.* 117, 374); — Platinschwamm löst sich in siedender Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwickelung (Deville, Debray, *J.* 1876, 299). — Blassgelbe, rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,5241 bei 13°; = 2,4548 bei 16° (Clarke, *J.* 1877, 43). Optische Eigenschaften: Haidinger, *J.* 1847/48, 195; Böttger, *J.* 1855, 132. — Verbindet sich direkt mit Haloïden. — Verhalten gegen organische Basen: Schwarzenbach, *J.* 1857, 602. — $(KCy.NaCy).PtCy_2 + 3H_2O$ (Martius, *A.* 117, 375). — Rubidiumplatincyanür krystallisirt monoklin (Ditscheiner, *J.* 1865, 293).

$MgCy_2.PtCy_2 + 7H_2O$. *Darstellung.* Kaliumplatincyanür wird mit $MgSO_4$ zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Aetheralkohol aufgenommen (Quadrat, *A.* 63, 175; 70, 305). — Rothe tetragonale Prismen mit grünem Metallglanze. Wird bei 35° gelb und bei 100° farblos. Verliert erst bei 200—230° alles Wasser. Hält bei 150° noch $2H_2O$ (Werther, *J.* 1859, 274). Löslich in 3,4 Thln. Wasser von 16° (Q.); Die Lösung ist farblos. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Wärmeleitungsfähigkeit: Lang. *J.* 1868, 58. — Beim Verdunsten einer Lösung des Salzes in absolutem Alkohol im Exsiccator krystallisirt das Salz in gelben Tafeln mit $5H_2O$ (Werther; Weselsky, *J.* 1856, 442). — Das bei 150°

getrocknete Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln mit $2H_2O$ (WERTHER).

$(2NH_4Cy.MgCy_2).2PtCy_2 + 6H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHRÖTTER, DITSCHEINER, *J.* 1865, 293); — $(2KCy.MgCy_2).2PtCy_2 + 7H_2O$ (HADOW, *J.* 1860, 227; vrgl. RICHARD, BERTRAND, *Bl.* 34, 630). — $CaCy_2.PtCy_2 + 5H_2O$ (QUADRAT; SCHAFARIK). — $SrCy_2.PtCy_2 + 5H_2O$ (SCHAFARIK). — $BaCy_2.PtCy_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man vertheilt $BaCO_3$ (3 Thle.) und Platinchlorür (2 Thle.) in (10 Thln.) Wasser, erhitzt nahe zum Sieden und leitet HCy ein (WESELSKY, *J.* 1856, 441). Statt Platinchlorür kann auch $PtCl_4$ angewendet werden (WESELSKY, *J.* 1868, 313). — Citronengelbe, monokline (SCHABUS, *J.* 1850, 360) Prismen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 16° (Q.). — Farbenänderung beim Erhitzen: SCHORAS, *B.* 3, 14. — Rubidiumbaryumplatincyanür krystallisirt monoklin (DITSCHEINER, *J.* 1865, 293). — $ZnCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $CdCy_2.PtCy_2$ (MARTIUS, *A.* 117, 376); — $CdCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (MARTIUS), — $HgCy_2.PtCy_2$. Farbloser Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK); — $5(HgCy_2.PtCy_2).Hg_2(NO_3)_2 + 10H_2O$. Blauer Niederschlag (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 484). — $2YtCy_3.3PtCy_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $2CeCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 126; LANGE, *J.* 1861, 147; JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $2ErCy_3.3PtCy_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND). — Thalliumplatincyanür bildet farblose, rhombische Krystalle (FRISWELL, *A.* 159, 386). — $(2TlCy_2.PtCy_2) + Tl_2CO_3$. Rothe, metallgrün glänzende Prismen (FRISWELL; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* 10, 1858; vrgl. CARSTANJEN, *J.* 1867, 281). — $2LaCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $ThCy_4.2PtCy_2 + 16H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 118). — $PbCy_2.PtCy_2 + xH_2O$ (MARTIUS, *A.* 117, 377). — $2DiCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). — $CoCy_2.PtCy_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $NiCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $CuCy_2.PtCy_2 + xH_2O$. Hellgrüner Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK); — $CuCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN); — $CuCy_2.PtCy_2 + 4NH_3 + H_2O$ (QUADRAT). — $2AgCy.PtCy_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEDERMANN).

Haloïdadditionsprodukte der Platindoppelcyanüre. Die Platindoppelcyanüre nehmen direkt (2 Atome) Chlor, Brom oder Jod auf (HADOW, *J.* 1860, 227; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Am glattesten erfolgt die Einwirkung des Jods. Durch Behandeln der Jodüre mit Brom oder Chlor erhält man die entsprechenden Chloride. Aus den Salzen lassen sich die freien Säuren gewinnen, d. h. die Additionsprodukte der Platinblausäure. Durch Kochen mit Alkalien oder Silberlösung und ebenso beim Behandeln mit Reduktionsmitteln (H_2S, SO_2, Zn ···) wird den Salzen das angelagerte Haloïd entzogen und also wieder Platindoppelcyanür gebildet.

Salze: HOLST, *Bl.* 22, 347. — $Cl_2PtCy_2.2HCy + 4H_2O$ (H.); — $Br_2.PtCy_2 + 2HCy + xH_2O$. *Darstellung.* Aus dem Baryumsalz und H_2SO_4 (B.). — Zerfließliche Tafeln.; äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löst Zink unter Wasserstoffentwickelung. — $2NH_4Cy.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$. — $2NH_4Cy.PtCy_2.Br_2$. — $2LiCy.PtCy_2.Br_2$. — $2NaCy.PtCy_2.Br_2$. — $2KCy.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$. Große, farblose, trikline Krystalle (KNOP, SCHNEDERMANN, *J. pr.* 37, 465). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2KCy.PtCy_2.Br_2$. Gelbe Tafeln. — $2KCy.PtCy_2.J_2$. Blauviolette, tetragonale Krystalle. — $BeCy_2.PtCy_2.Br_2$; — $MgCy_2.PtCy_2.Cl_2 + xH_2O$; — $MgCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$; — $CaCy_2.PtCy_2.Cl_2$; — $CaCy_2.PtCy_2.Br_2 + 7H_2O$; — $SrCy_2.PtCy_2.Br_2 + 7H_2O$; — $BaCy_2.PtCy_2.Cl_2 + 5H_2O$. Gelbe, sehr leicht lösliche, tetragonale Krystalle. — $BaCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$. Gelbe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung. — $BaCy_2.PtCy_2.J_2 + xH_2O$. Dunkelblaue Krystalle. — $ZnCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$; — $CdCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$; — $2AlCy_3.3PtCy_2.Br_2 + 22H_2O$; — $PbCy_2.PtCy_2.Br_2 + 2H_2O$; — $MnCy_2.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$; — $CoCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$ (?); — $NiCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$.

Platincyanäthyl s. S. 222.

Platincyanidverbindungen. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumplatincyanür erhielt KNOP (*A.* 43, 112) ein sehr schön krystallisirtes rothes Salz, dem er die Formel $2KCy.PtCy_3 + 5H_2O$ gab. Dasselbe ging durch anhaltendes Behandeln mit Chlor in das oben beschriebene Additionsprodukt $2KCy.PtCy_2Cl_2$ über (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 64, 300). HADOW (*J.* 1860, 227) wies dann nach, dass die sogenannten Platincyanidsalze Chlor enthalten, und dass ihre Bildung ausgedrückt wird durch die Gleichung: $6(2KCy.PtCy_2) + Cl_2 = 5(2KCy.PtCy_2).2KCy.PtCy_2.Cl_2$. Beim Behandeln mit Alkalien gehen die sogen. Cyanidverbindungen wieder in Cyanürverbindungen über, durch einfachen Verlust von Chlor. Entstünde $2KCy.PtCy_2$ aus $2KCy.PtCy_3$, so müsste sich Cyan lostrennen und in der Kalilauge KCy und KCyO nachzuweisen sein, was nicht der Fall ist (HADOW). — WESELSKY (*J.* 1856, 440) hat analoge „Cyanide“ wie KNOP dargestellt, dessen Formeln er adoptirte. WESELSKY stellte die „Cyanide“ dar durch Zusammenreiben der Doppelcyanüre mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). In seinen „Cyaniden“ muss daher NO_2 (oder NO_3?) anstatt des Chlors angelagert sein.

Die sogen. „Cyanide" entstehen beim Zusammenbringen von Platindoppelcyanüren mit den Haloïdadditionsprodukten der Cyanüre. Sie sind stark gefärbt, zeigen einen kupferrothen Metallglanz und lösen sich leicht in Wasser, ohne die Lösung zu färben. Bei Gegenwart von Alkalien wirken sie bleichend; aus Jodkalium scheiden sie Jod aus (HADOW). Die „Cyanide" lassen sich nur darstellen aus Additionsprodukten der Platindoppelcyanüre mit Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure (?), aber nicht mit Jod (HADOW). — (In den von WESELSKY dargestellten Salzen bedeutet $R = NO_2$ oder NO_3). — $2NH_4Cy.PtCy_3 + xH_2O$ (W.) $= 5(2NH_4Cy.PtCy_2) + 2NH_4Cy.PtCy_2R_2$. — $2LiCy.PtCy_3 + 3H_2O$ (W.) $= 5(2LiCy.PtCy_2).(2LiCy.PtCy_2R_2) + 9H_2O$. — $2KCy.PtCy_3 + 3H_2O$ (KNOP) $= 5(2KCy.PtCy_2).(2KCy.PtCy_2Cl_2) + 9H_2O$ (HADOW). Kupferrothe Nadeln mit metallgrünem Glanze. Verliert bei 100° $7\frac{1}{2}H_2O$ und den Rest bei 186° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Die wässrige Lösung ist farblos; sie giebt mit $ZnSO_4$ einen Niederschlag von Zinkplatincyanür, während das Chlorprodukt $2KCy.PtCy_2Cl_2$ gelöst bleibt (H.). Geht durch NH_3 oder K_2CO_3 in $2KCy.PtCy_2$ über. — $MgCy_2.PtCy_3 + 7H_2O = 5(MgCy_2.PtCy_2).(MgCy_2.PtCy_2R_2) + 21H_2O$ (W.).

Cyaniridium. Es sind nur Doppelverbindungen des Cyanids $IrCy_3$ bekannt (CLAUS, *J.* 1855, 445; — MARTIUS, *A.* 117, 369).

Iridiumcyanwasserstoff $3HCy.IrCy_3$. *Darstellung.* Aus dem Baryumsalz mit H_2SO_4 (M.). — Krystallisirt aus Aether in wasserfreien Krusten. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird bei 300° dunkelgrün, unter Entwickelung von HCy. — Starke Säure.

$3KCy.IrCy_3$. *Darstellung.* Man schmilzt 10—15 Min. lang 1 Thl. Iridiumsalmiak mit $1\frac{1}{2}$ Thl. KCy und löst die Schmelze in $2\frac{1}{2}$ Thle. siedenden Wassers (CLAUS).

Farblose, rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wasserfrei (WÖHLER, BOOTH, *P.* 31, 161; RAMMELSBERG, *P.* 42, 140). Sehr beständig gegen Säuren und Königswasser; wird selbst beim Glühen im Chlor- oder Salzsäurestrome nur theilweise zerlegt.

$3BaCy_2.2IrCy_3 + 18H_2O$. *Darstellung.* Das durch Schmelzen von (rohem) Iridiumsalmiak mit KCy erhaltene Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, in der filtrirten Lösung das freie Cyankalium durch HCl zerstört und dann mit $CuSO_4$ gefällt. Man wäscht den Niederschlag aus und kocht ihn mit Barytlösung. Aus dem Filtrat krystallisirt zunächst Baryumplatincyanür und dann Baryumiridiumcyanür (Trennung des Pt vom Ir) (MARTIUS). — Grofse, lange rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Sehr beständig.

Cyanosmium. Entspricht dem Platincyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446; MARTIUS, *A.* 117, 361). — Cyanür. $OsCy_2$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen der Osmiumdoppelcyanüre mit conc. HCl fällt ein dunkelvioletter Niederschlag ($OsCy_2$?) aus, der sehr beständig gegen Säuren ist.

Osmiumcyanwasserstoff $2HCy.OsCy_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und conc. Salzsäure (M.). — Farblose, hexagonale Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Starke Säure.

$4KCy.OsCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Osmiumsäure OsO_4 in conc. Kalilauge auf, giebt $1\frac{1}{4}$ Thl. KCy hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, bis er weifs geworden ist. Das Produkt wird mit möglichst wenig kochendem Wasser ausgezogen (M.). — Feine, gelbe Krystallblättchen. Ist farblos, wenn es kein $4KCy.FeCy_2$ beigemengt enthält (CLAUS, *J.* 1861, 328). Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt mit Letzterem in jedem Verhältniss zusammen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird durch Chlor total zerlegt, ohne eine dem rothen Blutlaugensalz analoge Verbindung zu liefern.

$2BaCy_2.OsCy_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Eisensalze und Barytwasser (M.). — Röthlichgelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $(2KCy.BaCy_2).OsCy_2 + 3H_2O$(M.). — $4FeCy_3.3OsCy_2 + xH_2O$. Kaliumosmiumcyanür giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. der beim Trocknen dunkel-tombakfarben wird. Unlöslich in Wasser.

Cyanpalladium. Cyanür $PdCy_2$. Aus den Palladiumsalzen fällt $HgCy_2$ einen blass rosenrothen, flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen, unter Entwicklung von HCy, heller färbt (BERZELIUS, *P.* 13, 461). (Unterschied und Trennung des Palladiums vom Platin). Derselbe ist unlöslich in Säuren, löslich in NH_3, KCy und in starker Blausäure. — $PdCy_2.2NH_3$. Nadeln, leicht löslich in NH_3 (FEHLING, *A.* 39, 119).

Palladiumcyanwasserstoff scheint nicht zu existiren. Aus dem Bleipalladiumcyanür wird durch H_2S Schwefelpalladium gefällt; aus dem Baryumdoppelsalz fällt H_2SO_4 Palladiumcyanür und ebenso aus dem Silbersalz, durch HCl, Chlorsilber und Palladiumcyanür (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177).

$2NH_4Cy.PdCy_2$ (?). Krystallpulver, löslich in heifsem Wasser (CROFT, *J.* 1867, 332; vrgl. RÖSSLER). — $2NaCy.PdCy_2 + 3H_2O$. Farblose, monokline Krystalle. — $2KCy.PdCy_2$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Blättchen und mit $3H_2O$ in monoklinen Säulen (RAMMELSBERG, *A.* 28, 217). Lässt sich am einfachsten darstellen durch Lösen von schwammigem Palladium in Cyankalium (RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). — Mineralsäuren fällen aus der wässrigen Lösung Paladiumcyanür. H_2S fällt sogleich Schwefelpalladium. (Unterschied des Palladiums vom Platin). Zink scheidet metallisches Palladium aus. — $MgCy_2.PdCy_2 + 4H_2O$. — $CaCy_2.PdCy_2 + 4H_2O$. — $BaCy_2.PdCy_2 + 4H_2O$. Grofse monokline Krystalle. Wird durch Behandeln des Kupfersalzes mit Barytwasser erhalten, oder aus Cyanpalladium, $BaCO_3$ und Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 590). — Isomorph mit dem entsprechenden Platinsalz. — $Hg_2Cy_2.PdCy_2$. Weifser Niederschlag. — $PbCy_2.PdCy_2$. Weifser Niederschlag. — $CuCy_2.PdCy_2$. Himmelblauer Niederschlag. — $2AgCy.PdCy_2$. Weifse Fällung. — $(MgCy_2.PtCy_2) + (MgCy_2.PdCy_2) + 14H_2O$. Orangerothe, äufserst lösliche Krystalle. Die wässrige Lösung ist farblos. Beim Trocknen färbt sich das Salz erst smaragdgrün, dann weifs und zuletzt (bei 200°) citronengelb.

Cyanrhodium. Cyanid $RhCy_3$. *Bildung.* Beim Kochen des Kaliumdoppelsalzes mit starker Essigsäure (MARTIUS, *A.* 117, 373). (Unterschied und Trennung des Rhodiums vom Iridium). — Carminrothes Pulver, löslich in KCy. — $3KCy.RhCy_3$. *Darstellung.* Wie das Iridiumsalz (CLAUS, *J.* 1855, 445). — Monokline Krystalle. Wird von conc. Essigsäure zersetzt. Eine wässrige Lösung des Salzes giebt, mit wenig Essigsäure versetzt, eine vorübergehende, schwach rosenrothe Färbung. (Unterschied vom Iridiumsalz).

Cyanruthenium. Entspricht dem Eisencyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446).

Ruthencyanwasserstoff $4HCy.RuCy_2$. *Darstellung.* Beim Behandeln einer Lösung des Kaliumdoppelcyanürs mit Salzsäure und Aether. — Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Stark sauer. — $4KCy.RuCy_2 + 3H_2O$. Farblose, quadratische Tafeln. Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt in allen Verhältnissen mit diesem Salz zusammen. Leicht löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen mit Salzsäure, Blausäure und giebt nach längerer Zeit einen tief violettblauen Niederschlag. Chlor scheint eine Cyanidverbindung ($3KCy.RuCy_3$?) zu bilden.

Cyankupfer. Das dem Kupferoxyd entsprechende Cyanid $CuCy_2$ ist sehr unbeständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es in das Cyanür Cu_2Cy_2 über. Auch die Doppelcyanide des Cyanids $CuCy_2$ sind sehr unbeständig; dagegen sind Kupfercyanür Cu_2Cy_2 und dessen Doppelverbindungen sehr beständige Körper.

Kupfercyanid. Beim Fällen einer Kupferlösung mit KCy entsteht ein gelber Niederschlag $CuCy_2$ (?), der sofort Cyan abgiebt und in grünes Cyanürcyanid übergeht.

Kupfercyanür Cu_2Cy_2 entsteht sowohl beim Fällen von Kupferchlorür mit KCy, als auch durch Fällen einer mit SO_2 versetzten Kupferoxydlösung. — Weifses Pulver, unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, löslich in KCy und NH_3. Die Lösungen sind farblos. — Lässt sich in sehr glänzenden, farbenspielenden Krystallen (monokline Prismen: DAUBER, *A.* 74, 206) erhalten, durch Zerlegen von in Wasser vertheiltem Bleikupfercyanür mit nicht überschüssigem Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *A.* 78, 370).

Kupfercyanürcyanid. 1) $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + 5H_2O$. Der durch KCy aus Kupferoxydlösung gefällte gelbe Niederschlag wird beim Stehen grün und krystallinisch. Derselbe Körper entsteht durch Fällen von Kaliumkupfercyanür mit Kupferoxydlösung (RAMMELSBERG, *A.* 28, 217). — Grüne Krystallkörner. Verliert bei 100° Wasser und Cyan und wird weifs. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe. — Durch Fällen einer verdünnten Kupferlösung mit wenig einer verdünnten Kupferlösung erhielt DUFAU (*A.* 88, 278) einen grünen, krystallinischen Niederschlag von $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + H_2O$. Derselbe Körper wurde erhalten beim Einleiten von HCy in mit Wasser angerührtes Kupferoxydhydrat. LALLEMAND (*J.* 1864, 300) hält den auf letztere Art dargestellten Niederschlag für Cyanid (?) $CuCy_2$. — 2) $CuCy_2.2Cu_2Cy_2 + H_2O$. Entsteht bei fast vollständiger Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Cyankaliumlösung von mittlerer Concentration (DUFAU). — Olivengelbes, amorphes Pulver.

$CuCy_2.Cu_2Cy_2 + 2NH_3 + H_2O$. *Bildung.* Durch Fällen von Kupferoxydlösung mit NH_4Cy (DUFAU). — Amorph, grün. Aus der Lösung in schwachem Ammoniak krystallisiren grüne Nadeln: $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + NH_3$, und aus der Lösung in gesättigtem Ammoniak blaue Nadeln oder Blättchen: $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + 6NH_3$. — $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + 3NH_3$ (MILLS, *Z.* 1862, 545). — $CuCy_2.2Cu_2Cy_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ (HILKENKAMP, *A.* 97, 218); — $CuCy_2.2Cu_2Cy_2 + 4NH_3$ (HIKENKAMP); — $CuCy_2.2Cu_2Cy_2 + 6NH_3$ (SCHIFF, BECCHI, *A.* 134, 33). — $NH_4Cy.Cu_2Cy_2$ (LALLEMAND, *J.* 1864, 301); — $2NH_4Cy.Cu_2Cy_2$ (DUFAU). — $KCy.Cu_2Cy_2 + H_2O$ (SCHIFF, BECCHI, *A.* 138, 35). Monokline Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren unter Zer-

setzung. — $2KCy.Cu_2Cy_2$. Monokline Krystalle (Rammelsberg, *Berz. Jahresb.* 18, 165; und *J.* 1859, 273; Lallemand, *J.* 1864, 301); — $6KCy.Cu_2Cy_2$ (Rammelsberg). Farblose Rhomboëder; — $4KCy.3Cu_2Cy_2$ (Rammelsberg, *J.* 1847/48, 478). Aus der Lösung der Kaliumkupfercyanüre wird durch H_2S kein Schwefelkupfer gefällt (Unterschied und Trennung des Cadmiums vom Kupfer). Frisch gefälltes Schwefelkupfer löst sich in Cyankalium. — $BaCy_2.Cu_2Cy_2 + H_2O$ (Weselsky, *B.* 2, 590). — $2CdCy_2.Cu_2Cy_2$ (Schüler, *A.* 87, 48); — $CdCy_2.CuCy_2$ (Schüler).

Cyansilber AgCy. Blausäure fällt aus Silberlösungen weifses, käsiges Cyansilber, das sich am Lichte nicht verändert (Unterschied von AgCl). Spec. Gew. = 3,943 (Giesecke, *J.* 1860, 17); = 3,988 (Schröder, *B.* 13, 1074). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in NH_3 und KCy. Die Lösung des Cyansilbers in Cyankalium wird nicht gefällt durch Alkalien oder Chloride. Beim Erhitzen entweicht nur die Hälfte des Cyans gasförmig, der Rest bleibt als Paracyan zurück (Rammelsberg, *J.* 1847/48, 485). — Zerfällt mit HCl sofort in Blausäure und AgCl; mit H_2S entstehen Blausäure und Ag_2S (vgl. Béchamp, *J.* 1853, 680). Beim Kochen mit NaCl oder $HgCl_2$ entsteht Chlorsilber und NaCy, resp. $HgCy_2$. — Geht beim Erhitzen mit Schwefel in Rhodansilber über.

$AgCy.NH_3$. Monokline Tafeln. Verliert an der Luft sehr schnell Ammoniak (Weith, *Z.* 1869, 380). — NaCy.AgCy. Blätter, löslich in 5 Thln. Wasser von 20° und in 24 Thln. Alkohol (von 85%) bei 20° (Baup, *J.* 1858, 234). — KCy.AgCy. Regelmäfsige Oktaëder (Rammelsberg, *P.* 38, 376). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 20° und in 25 Thln. Alkohol (von 85%) bei 20° (Baup). Wird durch Mineralsäuren zersetzt (Glassford, Napier, *Berz. Jahrsb.* 25, 294). — NaCy.2KCy.3AgCy. Kurze rhomboïdale Prismen, löslich in 4,4 Thln. Wasser von 15° und in 22 Thln. Alkohol von 17° (Baup). — $HgCy_2.HgSO_4.2AgCy + H_2O$ (Geuther, *A.* 106, 242). — $AgNO_3.2AgCy$ (Wöhler, *P.* 1, 234).

Cyangold. Goldcyanür AuCy. *Darstellung.* Man erwärmt Kaliumgoldcyanür mit Salzsäure, verdunstet zur Trockne und wäscht den Rückstand mit Wasser. (Himly, *A.* 42, 157). — Citronengelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in KCy und NH_3. Zerfällt beim Glühen in Gold und Cyan. Unlöslich in Mineralsäuren; wird von Säuren nicht zersetzt. Wird von H_2S nicht verändert. Löst sich allmählich in Schwefelammonium; aus der Lösung fällen Säuren Schwefelgold.

Doppelcyanüre: Himly; Lindbom, *Bl.* 29, 416. — $NH_4Cy.AuCy$ (H., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — NaCy.AuCy (L.). — KCy.AuCy. *Darstellung.* Man löst Knallgold in KCy (H.). Fein vertheiltes Gold löst sich beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung (L.). Farblose rhombische Oktaëder. Löslich in 7 Thln. kaltem und in $^1/_2$ Thl. siedendem Wasser (H.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Säuren fällen in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, Cyangold. Erst beim Abdampfen ist die Zerlegung eine vollständige. Auch beim Erwärmen mit $HgCl_2$ fällt AuCy aus. — Wird zum Vergolden benutzt. — $CaCy_2.2AuCy + 3H_2O$ (L.). — $SrCy_2.2AuCy + 3H_2O$ (L.). — $BaCy_2.2AuCy + 2H_2O$ (L.). — $ZnCy_2.2AuCy$ (L.). — $CdCy_2.2AuCy$ (L.). — $CoCy_2.2AuCy$ (L.).

Goldcyanid $AuCy_3 + 3H_2O$ (?) oder vielmehr $AuCy_3.HCy + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumdoppelcyanid mit $2HFl.SiFl_4$ oder aus dem Silbersalz mit HCl (Himly, *A.* 42, 337). — Grofse farblose Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 50°. Entwickelt in der Wärme Wasser und Blausäure.

$NH_4Cy.AuCy + H_2O$ (H.). — $KCy.AuCy_3 + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Man trägt völlig neutrale Goldchloridlösung in KCy ein (H.). — Grofse, farblose Tafeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Alkohol. — Chlor und Brom wirken nicht ein, aber mit Jod entsteht $KCy.AuCyJ_2$ (Lindbom, *Bl.* 29, 416). Verliert alles Wasser erst bei 200°; zerfällt bei weiterem Erhitzen in Cyan und KCy.AuCy. — Giebt mit Silberlösung einen käsigen, farblosen Niederschlag ($AgCy.AuCy_3$)(?). — $CoCy_2.2AuCy_3 + 9H_2O$ (Lindbom).

Additionsprodukte der Goldcyanürdoppelsalze. Kaliumgoldcyanür löst Jod unter Bildung von $KCy.AuCy.J_2$. Chlor und Brom zerlegen das Additionsprodukt unter Bildung der analogen Verbindungen $KCy.AuCy.Cl_2$, $KCy.AuCy.Br_2$ (Blomstrand, *J. pr.* [2] 3, 213). — Salze: Lindbom, *Bl.* 29, 416. — $NaCy.AuCy.Br_2 + 2H_2O$. — $KCy.AuCy.Cl_2 + H_2O$; — $KCy.AuCy.Br_2 + 3H_2O$; — $KCy.AuCy.J_2 + H_2O$. — $CaCy_2.2(AuCy.Br_2) + 10H_2O$; — $CaCy_2.2(AuCy.J_2) + 10H_2O$. — $SrCy_2.2(AuCy.Cl_2) + 8H_2O$; — $SrCy_2.2(AuCy.Br_2) + xH_2O$; — $SrCy_2.2(AuCy.J_2) + 10H_2O$. — $BaCy_2.2(AuCy.Cl_2) + 8H_2O$; — $BaCy_2.2(AuCy.Br_2) + 10H_2O$; — $BaCy_2.2(AuCy.J_2) + 10H_2O$. — $ZnCy_2.2(AuCy.Cl_2) + 7H_2O$; — $ZnCy_2.2(AuCy.Br_2) + 8H_2O$. — $CdCy_2.2(AuCy.Br_2) + 6H_2O$. — $CoCy_2.2(AuCy.Br_2) + 9H_2O$; — $CoCy_2.2(AuCy.J_2) + 10H_2O$.

Haloïdverbindungen des Cyans.

Chlorcyan (gasförmiges) CNCl. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf wässrige Blausäure (Berthollet, Gay-Lussac) oder auf Cyanquecksilber (Ser [illegible] *hrsb.*

8, 89; 12, 79). Freies Cyan verbindet sich selbst im Sonnenlicht nicht mit Chlor. — *Darstellung.* Man sättigt eine gesättigte, wässrige Lösung von Cyanquecksilber, zu der man überschüssiges Cyanquecksilber gefügt hat, mit Chlor, lässt verschlossen und im Dunkeln stehen, bis das Chlor verschwunden ist, entfernt durch Schütteln mit Quecksilber etwa noch vorhandenes Chlor und erwärmt dann die Lösung (WÖHLER, *A.* 73, 220). Bei dieser Operation sollen zuweilen Explosionen vorkommen (WEITH, *B.* 7, 1745). Es erscheint daher gerathener, Chlor in durch Eis und Kochsalz gekühlte wässrige Blausäure (von 16 %) einzuleiten (GAUTIER, *A.* 141, 122).

Leicht condensirbares Gas von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Tension des Dampfes: REGNAULT, *J.* 1863, 65 u. 67. Erstarrt bei —5 bis —6° (WÜRTZ, *A.* 79, 284) und siedet bei +15,5° (WÜRTZ; SALET, *A.* 136, 144), +12,66° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Dampfdichte = 2,13 (ber = 2,13) (SALET). Wandelt sich bei längerem Aufbewahren theilweise in Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 um. — 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. Chlorcyan; die Lösung wird nicht durch $AgNO_3$ gefällt (SERULLAS). 1 Vol. Aether löst 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chlorcyan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald und hält dann Kohlensäureester und Carbaminsäureester. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und Kaliumcyanat. $CyCl + 2KHO = KCl + KCyO + H_2O$. Mit Natriumalkoholat entsteht Cyanätholin $CN.OC_2H_5$. — Mit NH_3 (in ätherischer Lösung) bildet Chlorcyan Salmiak und Cyanamid $CN.NH_2$. — Chlorcyan verbindet sich mit einigen Metallchloriden. Eine Verbindung 2CyCl.CyH (WÜRTZ, *A.* 79, 281) existirt nicht (NAUMANN; VOGT, *A.* 155, 170). — Bildungswärme des Chlorcyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114.

$BCl_3.CyCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von CyCl in BCl_3 (MARTIUS, *A.* 109, 79). — Kleine Prismen. Wird von Wasser heftig zerlegt in HCl, CyCl und $B(OH)_3$. Sublimirt nicht unzersetzt. — $TiCl_4.CyCl$. Citronengelbe Krystalle. Sublimirbar. Raucht sehr stark an der Luft. Wird von Wasser heftig zersetzt unter Abscheidung von CyCl. Giebt mit Ammoniakgas eine tief-orangerothe Verbindung (WÖHLER, *A.* 73, 220). — $SbCl_5.CyCl$(?) (KLEIN, *A.* 74, 84). — Verbindung mit Cyanäthyl: S. 222.

Festes Chlorcyan (Cyanurchlorid) Cy_3Cl_3. *Bildung.* Bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf wasserfreie Blausäure an der Sonne (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 9, 84). Aus Cyanursäure und PCl_5 (BEILSTEIN, *A.* 116, 357). — *Darstellung.* Man leitet langsam Chlorgas durch eine Auflösung von 1 Thl. Blausäure in 4 Thln. wasserfreiem Aether, unter Abkühlen, und lässt 24 Stunden lang stehen (GAUTHIER, *A.* 141, 124).

Monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 145° (GAUTHIER). Siedep.: 190° (SERULLAS). Spec. Gew. = 1,32 (S.). Dampfdichte = 6,35 (ber. = 6,39) (BINEAU, *Berz. Jahresb.* 19, 195). Riecht heftig nach Mäuseexcrementen. Sehr giftig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt, rascher durch Alkalien, dabei in HCl und Cyanursäure zerfallend. Löst sich leicht und unzersetzt in Alkohol und Aether.

Bromcyan CNBr. *Bildung* und *Darstellung* wie bei Chlorcyan (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 94). — Zu seiner Darstellung gießt man in mit Eis gekühlte wässrige Blausäure Brom oder benutzt eine ebenso abgekühlte Cyankaliumlösung (LANGLOIS, *A. Spl.* 1, 384).

Nadeln oder Würfel von heftigem Geruche. Löslich in Wasser und Alkohol. Sehr giftig. Schmelzp.: 4° (LÖWIG); 16° (SERULLAS). Siedep.: über 40° (BINEAU, *Berz. Jahresb.* 19, 195). Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1871, 80.

Cyanurbromid Cy_3Br_3. *Bildung.* Aus wasserfreier Blausäure und Brom (?) (SERULLAS, *P.* 14, 446). Beim Erhitzen von Bromcyan für sich oder mit absolutem Aether auf 130—140° (EGHIS, *B.* 2, 159). — Amorphes, weißes Pulver. Schmilzt über 300°. Unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt mit Wasser bei 100° in HBr und Cyanursäure.

Jodcyan CNJ. *Vorkommen.* Kommt zuweilen im käuflichen Jod vor (SCANLAN u. A., *J.* 1847/48, 380; 1849, 251; 1871, 224). — *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. fein geriebenes Cyanquecksilber mit einer Lösung von 2 Thln. Jod in Aether (LINNEMANN, *A.* 120, 36). — Lange, farblose Nadeln. Krystallisirt aus Aether oder absolutem Alkohol in kleinen vierseitigen Tafeln (HERZOG, *J.* 1850, 354). Riecht stechend. Sehr giftig. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether. Diese Lösungen werden durch Silberlösung nicht gefällt (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 2, 75; SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 5, 69). Löst sich in Kalilauge unter Bildung von KCy, KJ und KJO_3. Mit wässrigem Schwefelwasserstoff tritt Umsetzung in Schwefel, HJ und HCy ein. — Löst sich in Alkalisulfiten unter Bildung von HCy und HJ (STRECKER, *A.* 148, 95). $K_2SO_3 + CyJ + H_2O = HJ + CyH + K_2SO_4$. — Es ist noch nicht gelungen, das Jodcyan zu polymerisiren. — Bildungswärme des Jodcyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114.

$KJ.4CyJ + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 At.) Jod in eine Lösung von (1 Mol. — 1 Thl.) KCy in (2 Thln.) Wasser scheiden sich lange, farblose, prismatische Nadeln ab (LANGLOIS, *A. ch.* [3] 60, 220). Dieselben sind sehr unbeständig und geben

an Wasser — KJ, an Aether — CyJ ab. Schmelzp.: 90°. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft bilden sich an CyJ reichere, dickere Krystalle: $KJ.4CyJ + 4H_2O$. Diese Krystalle entwickeln bei 95° Jodcyan und schmelzen dann bei 120—130°.

Cyansäure (Isocyansäure, Carbimid) CO.NH. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cyanursäure (Wöhler, Liebig, *Berz. Jahresb.* 11, 84); beim Erwärmen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid (Weltzien, *A.* 107, 219). Kaliumcyanat entsteht beim Glühen von KCy mit Braunstein (Wöhler, *Berz. Jahresb.* 3, 78; 4, 92) oder bei der Elektrolyse von Cyankalium (Kolbe, *A.* 64, 237); beim Einleiten von Cyan in Kalilauge oder beim Glühen von Potasche in Cyangas (Wöhler); beim Einleiten von Chlorcyan in Kalilauge; beim Glühen von carbaminsaurem Kali (Drechsel, *J. pr.* [2] 16, 196). — *Darstellung.* Man erhitzt wasserfreie Cyanursäure im Kohlensäurestrome in einem rechtwinklig gebogenen Verbrennungsrohr. Zunächst wird das Knie erhitzt und dann von diesem aus das übrige Rohr (Baeyer, *A.* 114, 165). Der entwickelte Dampf wird in ein Kältegemisch geleitet. — Sehr flüchtige, stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Der Dampf reizt stark zu Thränen. Ein Tropfen der flüssigen Säure auf die Hand gebracht, erzeugt, unter heftigen Schmerzen, eine weiſse Blase. — Cyansäure wandelt sich bei 0° innerhalb einer Stunde ruhig in das amorphe, isomere Cyamelid um. Nimmt man die flüssige Säure aus dem Kältegemisch heraus, so erfolgt die Umwandlung explosionsartig (Wöhler, Liebig). Spec. Gew. = 1,140 bei 0°; = 1,1558 bei — 20°. Dampfdichte = 1,50 (ber. = 1,49) (Troost, Hautefeuille, *J.* 1868, 314). Bei der Umwandlung von Cyansäure in Cyamelid entwickelt 1 g Cyansäure 410 Wärmeeinheiten (Troost, Hautefeuille, *J.* 1869, 99). Transformationstension der Cyansäure: Troost, Hautefeuille, *J.* 1868, 315. 1 g Cyansäure entwickelt beim Verbrennen 2290 Wärmeeinheiten (Troost, Hautefeuille, *J.* 1869, 101). — Cyansäure löst sich in Eiswasser, die Lösung hält sich um so besser, je verdünnter sie ist; oberhalb 0° zerfällt die wässrige Lösung rasch in Kohlensäure und Ammoniak. $CO.NH + H_2O = CO_2 + NH_3$. In Alkoholen löst sich Cyansäure unter Bildung von Allophansäureestern (Liebig, Wöhler). Dabei verbinden sich jedesmal 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. eines ein- oder mehratomigen Alkohols (Baeyer). Mit Aldehyd C_2H_4O vereinigt sich Cyansäure zu Trigensäure. — Cyansaure Alkalien (mit Ausnahme von $NH_4.CNO$) vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen, zerfallen aber beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Carbonate. Das Ammoniaksalz wandelt sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung in Harnstoff um. In gleicher Weise gehen die Cyanate der primären und sekundären Basen in die isomeren, substituirten Harnstoffe über. Die Cyanate tertiärer Basen sind keiner anologen Umwandlung fähig. Triäthylphosphin führt Cyansäure in Cyanursäure und Cyansäureäther in Cyanursäureäther über (Hofmann, *A. Spl.* 1, 58). — Die cyansauren Erden, Thalliumcyanat und wahrscheinlich alle Cyanate der schweren Metalle zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und Cyanamidsalze (Drechsel, *J. pr.* [2] 16, 208). $Ca(CNO)_2 = CaN.CN + CO_2$.

CO.NH.HCl. *Bildung.* Beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas über Kaliumcyanat (Wöhler, *A.* 45, 357). — Stark rauchende Flüssigkeit. Zerfällt beim Erwärmen in HCl und Cyamelid. Wird von Wasser sofort in CO_2 und NH_4Cl zerlegt. Liefert mit Alkohol HCl und Cyanursäureäther. Bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich die Verbindung allmählich in NH_4Cl, HCl, CO_2 und Cyamelid um.

$NH_4.CON$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und $(NH_4)_2SO_4$. — Leicht löslich in Wasser. Die Lösung geht beim Stehen langsam, beim Erwärmen rasch in Harnstoff über.

K.CON. *Darstellung.* Man schmilzt 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. getrockneter Potasche zusammen, lässt etwas erkalten und giebt der noch flüssigen Masse allmählich 15 Thle. Mennige hinzu. Dann kommt der Tiegel wieder ins Feuer, man rührt um, lässt das Blei absitzen und gieſst das geschmolzene Kaliumcyanat ab (Clemm, *A.* 66, 382). — Lea (*J.* 1861, 789) verwendet 850 g Blutlaugensalz, 318 g K_2CO_3 und setzt alle 10 Minuten je 300—400 g (total 1900 g) Mennige hinzu. Nach dem letzten Zusatz von Mennige erhält man die Masse noch $^1/_2$ Stunde lang im Schmelzen. Das ausgegossene Kaliumcyanat wird mit Alkohol (von 86%) ausgekocht. — Chichester (*J.* 1875, 238) empfiehlt, 4 Thle. trocknes Blutlaugensalz mit 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ zu mengen und allmählich in einen schwach rothglühenden Tiegel einzutragen. — Kleine Blättchen und Nadeln. Spec. Gew. = 2,048 (Mendius, *J.* 1860, 17), = 2,056 (Schröder, *B.* 12, 563). Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, wässrigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Bildung von NH_3 und K_2CO_3. — H_2S über das erhitzte Salz geleitet, erzeugt K_2S, KCNS und etwas $(NH_4)_2S$ (Wöhler; Jaquemin, *J.* 1860, 239). — Natriumamalgam führt eine (durch HCl) neutral gehaltene Lösung von Kaliumcyanat in Formamid $CHO.NH_2$ über (Basarow, *B.* 4, 409). Bildungswärme des Kaliumcyanats: Berthelot, *J.* 1871, 79; 1874, 114. — Lösungswärme = — 5,17 groſse Calor. Berthelot, *J.* 1873, 77.

$Ba(CNO)_2$. *Dartellung.* Man fällt eine mit Baryumacetat versetzte Lösung von Kaliumacetat mit Alkohol. — Feine Nadeln. Löslich in Wasser. — Tl.CNO (Kuhlmann, *A.* 126. 7?)

— $Pb(CNO)_2$. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kochendem Wasser. Das trockne Salz ist sehr beständig und eignet sich daher sehr gut zum Aufbewahren von Cyansäure. Mit Ammoniumsulfat behandelt, liefert es leicht reinen Harnstoff. Zu seiner Darstellung fällt man das rohe Kaliumcyanat mit $Ba(NO_3)_2$ (zur Entfernung von K_2CO_3) und das Filtrat davon mit $Pb(NO_3)_2$ (WILLIAMS, *Z.* 1868, 352). — $Co(CNO)_2.2KCNO$ (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 206). — $Ag.CNO$. Weifser Niederschlag. Spec. Gew. = 4,004 (MENDIUS, *J.* 1860, 17). Wenig löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich in NH_3; aus der Lösung krystallisiren Blättchen einer wenig beständigen Verbindung von Silbercyanat mit NH_3 (WÖHLER). Löslich in verd. Salpetersäure unter Zersetzung. Trocknes Salzsäuregas scheidet unter Erhitzung Cyansäure ab, die sofort in Cyamelid übergeht, wenn nicht für Abkühlung gesorgt wird.

Isocyansäureäther (Cyansäureäther von WÜRTZ). R.N.CO. *Bildung.* Bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat. Daneben entstehen, durch Polymerisation, Cyanursäureäther (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 43). Bei der Oxydation der Isonitrile mit HgO (GAUTIER, *A.* 149, 313). Rasch werden die Aether erhalten durch Behandeln von Silbercyanat mit Alkyljodüren bei niederer Temperatur. Die Isocyansäureäther sind leicht flüchtige, heftig und erstickend riechende Flüssigkeiten, die sehr reaktionsfähig sind. Beim Aufbewahren wandeln sie sich, zuweilen schon nach einigen Tagen, in die isomeren Cyanursäureäther um. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie in CO_2 und primäre Alkoholbasen. $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2$. — Mit Wasser liefern sie CO_2 und (symmetrische) disubstituirte Harnstoffe. $2C_2H_5.N.CO + H_2O = CO_2 + (C_2H_5.NH)_2.CO$. Mit Alkoholen verbinden sie sich direkt zu substituirten Carbaminsäureestern. $C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$. Organische Säuren bewirken Spaltung in CO_2 und substituirte Säureamide. $C_2H_5.NCO + C_2H_3O.OH = CO_2 + C_2H_5.N(C_2H_3O)H$. — Mit Säureanhydriden erhält man tertiäre Säureamide: $C_2H_5.NCO + (C_2H_3O)_2O = CO_2 + C_2H_5.N(C_2H_3O)_2$. — Mit NH_3, primären und sekundären (aber nicht mit tertiären) Basen verbinden sich die Isocyansäureäther zu substituirten Harnstoffen. $C_2H_5.N.CO + (C_2H_5)_2.NH = (C_2H_5)NH.CO.N(C_2H_5)_2$.

Methyläther $CH_3.NCO$. *Darstellung.* Durch Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. KCNO mit 2 Thln. $CH_3.KSO_4$ (WÜRTZ). — Siedep.: 43—45° (GAUTIER, *A.* 149, 313).

Aethyläther $C_2H_5.NCO$. Siedep.: 60°. Spec. Gew. = 0,8981 (WÜRTZ). Der völlig reine Aether hält sich jahrelang unverändert. Das (von WÜRTZ beobachtete) Verhalten des Aethers gegen Kali, Alkohol, Essigsäure, NH_3, Basen und Essigsäureanhydrid ist oben beschrieben. Natriumäthylat wirkt heftig ein und wandelt den Isocyansäureäther gröfstentheils in Cyanursäureäther um (HOFMANN, *J.* 1861, 515, vrgl. *A.* 103, 353; 115, 275). — Triäthylamin verbindet sich, selbst bei 200°, nicht mit Isocyansäureäther. Lange Zeit damit in Berührung, geht Letzterer in Cyanursäureäther über (HOFMANN, *J.* 1862, 335).

$C_2H_5.NCO.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Isocyansäureäther oder beim Destilliren von salzsaurem Diäthylharnstoff. $(C_2H_5.NH)_2.CO + 2HCl = C_2H_5.N.CO.HCl + C_2H_5.NH_2.HCl$ (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 107). — Stechend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark zu Thränen reizt. Siedep.: 95° (H., L.); 108—112° (GAL, *Bl.* 6, 435). Wird von Wasser heftig zersetzt in CO_2 und salzsaures Aethylamin. — $C_2H_5.NCO.HBr$. Flüssig. Siedep.: 118—122° (GAL).

Isobutyläther $C_4H_9.NCO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Isobutyljodid mit Sand und Silbercyanat (BRAUNER, *B.* 12, 1877). — Siedep.: 110°.

Isocyanat des tertiären Butyls $(CH_3)_3C.NCO$. *Bildung.* Isobutyljodid wirkt auf trocknes Silbercyanat heftig ein und erzeugt nur wenig Isobutylcyanat, sondern tertiäres Butylcyanat, mit Isobutylen, ferner Cyansäure, Cyanursäure und polymeres Butylcyanat (BRAUNER, *B.* 12, 1874). — Aromatisch, hintennach stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85,5° (cor.); spec. Gew. = 0,8676 bei 0°. Bleibt bei — 25° flüssig. Wird von Triäthylphosphin nicht polymerisirt. Spaltet sich bei längerem Erhitzen auf 180° vollständig in Isobutylen und Cyansäure. Giebt beim Behandeln mit Kali oder Salzsäure Trimethylcarbylamin $(CH_3)_3C.NH_2$.

Polymeres (Iso — ?) butylisocyannat $(C_4H_9.NCO)_x$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Isobutyljodid auf Silbercyanat. Bleibt beim Abdestilliren des Butylisocyanats zurück und wird dem Rückstande durch Aether entzogen (BRAUNER, *B.* 12, 1876). — Unangenehm riechende, bräunliche, krystallinische, zähe Masse.

Isoamyläther $C_5H_{11}.N.CO$. Siedep.: 100° (WÜRTZ, *J.* 1849, 428). Siedep.: 134—135° (CUSTER, *B.* 12, 1330). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Wird von einer ätherischen Triäthylphosphinlösung zu Isocyanurat $(C_5H_{11}.NCO)_3$ polymerisirt (C.).

Hexyläther $C_6H_{13}.N.CO$. Siedet oberhalb 100° (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 526).
Allyläther $C_3H_5.N.CO$. Siedep.: 82° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 297).

Normale Cyansäure CN.OH.

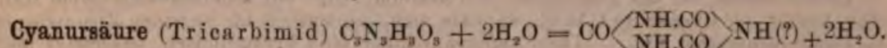
Im freien Zustande unbekannt; es sind nur Aether bekannt, denen die rationelle Formel CN.OR zukommt. Diese Aether entstehen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate. Sie unterscheiden sich von den isomeren Isocyansäureäthern durch ihren schwachen, aromatischen Geruch, eine geringe Flüchtigkeit und ihr Verhalten gegen Kali und Salzsäure, wobei Cyansäure, resp. Cyanursäure gebildet wird.

Cyansaures Methyl $CN.OCH_3$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. reinem Holzgeist (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). — Flüssig. Erstarrt nach einiger Zeit, zuweilen sehr bald, und hält dann Cyanursäuremethyläther und Amidocyanursäuredimethyläther.

Cyansaures Aethyl (Cyanätholin) $CN.OC_2H_5$. *Darstellung.* Man leitet CyCl in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, destillirt die vom NaCl abgegossene Flüssigkeit aus dem Wasserbade und wäscht den Rückstand mit Wasser (CLOËZ, *A.* 102, 355). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,1271 bei 15°. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. — Wandelt sich beim Stehen um in Cyanursäureäther und Diamidocyanursäureäthyläther (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 274). — Zerfällt mit Kali in Alkohol und Kaliumcyanat, das sich bald in cyanursaures Kali umwandelt. Beim Einleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Cyanursäure $C_3N_3H_3O_3$ ein (GAL, *Bl.* 6, 439).

Isoamyläther $CN.OC_5H_{11}$. Siedet unter Zersetzung bei etwa 200° (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275).

Cyamelid (unlösliche Cyansäure) $(CNOH)_x$. *Bildung.* Cyansäure wandelt sich rasch in Cyamelid um. Entsteht bei gelindem Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile Kaliumcyanat und Oxalsäure (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 86). — Weißes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Geht beim Destilliren in Cyansäure über. Löslich in Kalilauge; die Lösung liefert beim Eindampfen cyanursaures Kali. — Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure erst Cyanursäure (WELTZIEN, *A.* 132, 222) und dann CO_2 und NH_3 (L., W.).



Cyanursäure (Tricarbimid) $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle NH(?) + 2H_2O$.

Bildung. Aus festem Chlorcyan und Wasser (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 9, 86); beim Erhitzen von Harnsäure (SCHEELE; WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 10, 82) oder von Harnstoff (WÖHLER). Beim Erhitzen der Säureverbindungen des Harnstoffes (DE VRY, *A.* 61, 249; PELOUZE, *A.* 44, 106; WIEDEMANN, *A.* 68, 324 u. s. w.); beim Erwärmen von Cyamelid mit conc. Schwefelsäure (WELTZIEN); in kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf $COCl_2$ (BOUCHARDAT, *A.* 154, 354). Beim Erhitzen von Xanthogenamid (DEBUS, *A.* 72, 20). Bei der Einwirkung von Säuren (HCl) auf Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan, Thioprussiamsäuren (CLAUS). Bei der Oxydation von Guanamid mit Salpetersäure (NENCKI). — Die Cyanursäure entspricht, dem Verhalten ihrer Salze und Aether nach, der gewöhnlichen oder Isocyansäure. Sie müsste daher Isocyanursäure genannt werden. Da aber dieser Name bereits einige Zeit für die Fulminursäure in Gebrauch war, so scheint es gerathen, den altgewohnten Namen Cyanursäure für die Säure beizubehalten. Rationeller wäre die Bezeichnung Tricarbimid. — *Darstellung.* Man leitet in geschmolzenen Harnstoff Chlorgas (WÜRTZ, *A.* 64, 307). Das Produkt wird mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man die Säure in verdünnter Natronlauge, erhitzt zum Kochen und giebt allmählich Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die filtrirte Lösung wird mit HCl angesäuert (GÖSSMANN, *A.* 99, 375). Oder man löst die Säure in conc. Schwefelsäure, entfärbt durch Zutröpfeln von Salpetersäure und fällt mit Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 83). Man löst in conc. H_2SO_4, verdünnt die Lösung mit dem 20—30fachen Volum Wasser, erhält einige Tage lang nahe am Sieden und dampft dann ab.

Krystallisirt aus Wasser (mit $2H_2O$) in monoklinen Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 375; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 436); aus conc. Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoktaëdern (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 10, 83; VOIT, *A.* 132, 222). Spec. Gew. = 1,768 (bei 0°); = 2,500 (bei 19°); = 2,228 (bei 24°); = 1,725 (bei 48°) (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99); = 1,722—1,735 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft. Löslich in etwa 40 Thle. kaltem Wasser, leichter in heißem Alkohol. 100 Thle. Alkohol von 22° lösen 0,349 Thle. Säure (HERZIG, *B.* 12, 175). Zerfällt bei der trocknen Destillation in Cyansäure; die krystallwasserhaltige Säure entwickelt daneben natürlich CO_2 und NH_3. Unzersetzt löslich in Vitriolöl; zerfällt nur bei längerem Erhitzen mit dieser Säure in CO_2 und NH_3. Wird von conc. Salpetersäure, bei kurzem

Kochen, nicht angegriffen. — Giebt beim Behandeln mit PCl_5 festes Chlorcyan C_3Cl_3 (Beilstein). — Dreibasische Säure; bildet aber vorzugsweise ein- und zweibasische Salze. 1 g Cyanursäure entwickelt beim Verbrennen 1940 Wärmeeinheiten (Troost, Hautefeuille, *J.* 1869, 101).

Reaktionen: Verhalten in der Hitze (Bildung von Cyansäure, am Geruche kenntlich). — Man erwärmt die wässrige Lösung der Säure mit conc. Natronlauge auf einem Uhrglase. Es scheiden sich feine Nadeln des Salzes $Na_3.C_3N_3O_3$ aus, welche beim Erkalten verschwinden, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt war (Hofmann, *B.* 3, 770). — Beim Vermischen einer Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak mit der Lösung von $CuSO_4$ in sehr verd. Ammoniak entsteht in der Wärme ein amethystfarbener Niederschlag (Wöhler).

Salze: Wöhler, *A.* 62, 241. — $K.C_3H_2N_3O_3$. Würfel; sehr schwer löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Kali in Kaliumisocyanat über (Liebig, Wöhler, *Berz. Jahrb.* 11, 166); — $K_2.C_3HN_3O_3$. Feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das einbasische Kaliumsalz. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Eindampfen das Salz $K.C_3H_2N_3O_3$ (Liebig, Wöhler). $K_2.C_3HN_3O_3$ zerfällt beim Erhitzen in Isocyansäure und Kaliumisocyanat (Liebig, *A.* 26, 122). — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert erst bei 280° alles Wasser; — $Ba.C_3HN_3O_3 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb_3(C_3N_3O_3)_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zerfällt in NH_4Cl, Harnstoff und Blei. — $Cu.C_3HN_3O_3.2NH_3 + H_2O$. Kleine amethystrothe Krystalle, kaum löslich in Ammoniak; — $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2NH_3$. Entsteht beim Fällen einer heifsen wässrigen Cyanursäurelösung mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Braune Blätter (Wiedemann, *A.* 68, 324). — $Ag_2.C_3HN_3O_3$. Durch Vermischen heifser Lösungen von Cyanursäure und Silbernitrat in Gegenwart freier Essigsäure. — Krystallpulver; unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Ag_3.C_3N_3O_3$. Beim Fällen einer heifsen Lösung von Cyanursäure und $AgNO_3$ mit Ammoniak. Niederschlag, unlöslich in Wasser (W.; Liebig, *A.* 26, 123; Debus, *A.* 72, 21); — $Ag_2.C_3HN_3O_3.2NH_3$. Entsteht durch Digeriren des Salzes $Ag_2.C_3HN_3O_3$ mit NH_3. Unlöslich in Ammoniak; — $Ag_3.C_3N_3O_3 + (NH_4)_3(C_3N_3O_3)$ (?); — $Ag_4Pb(C_3N_3O_3)_2 + H_2O$.

Cyanursäureäther. Dieselben werden durch Destillation von Kaliumcyanurat mit ätherschwefelsaurem Kalium bereitet (Würtz, *A. ch.* [3] 42, 57). Sie entstehen auch in kleiner Menge bei der Destillation von Kaliumcyanat mit ätherschwefelsaurem Kalium. Die Aether der Cyansäure CNOR. wandeln sich, namentlich im unreinen Zustande, rasch in Cyanursäureäther um. — Die Cyanursäureäther sind krystallinisch, unzersetzt flüchtig und geruchlos. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ganz wie die Isocyansäureäther, in CO_2 und Alkoholbasen (Würtz).

Methyläther $C_6H_9N_3O_3 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3$. Prismen. Schmelzp.: 175—176°; Siedep.: 274°. Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem (Würtz). — Der ölige Cyansäuremethyläther $CN.OCH_3$ wandelt sich beim Stehen in einen polymeren Körper um, der bei 132° schmilzt und beim Behandeln mit Kali in Holzgeist und Cyanursäure zerfällt. Wird derselbe destillirt, so geht er in den bei 175° schmelzenden Cyanursäuremethyläther über (Hofmann, Olshausen, *B.* 3, 271).

Verbindungen mit Formamid (Gautier, *A.* 149, 313). $C_7H_{12}N_4O_4 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + N(CHO)H_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Isoacetonitril $NC.CH_3$ mit Quecksilberoxyd zuletzt auf 160°. $4NC.CH_3 + 5O = C_7H_{12}N_4O_4 + CO$. — Blätter (aus Wasser). Schmilzt und sublimirt theilweise bei 175°. Zersetzt sich bei 250°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak.

$C_8H_{12}N_4O_5 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + N(CHO)_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Isoacetonitril mit Quecksilberoxyd. $4NC.CH_3 + O_5 = C_8H_{12}N_4O_5$. — Krystalle. Schmelzp.: 163°; Siedep.: 168° (bei 24 mm).

Aethyläther $C_9H_{15}N_3O_3 = (C_2H_5)_3.C_3N_3O_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von cyansaurem oder cyanursaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium (Würtz). Beim Erwärmen von cyanursaurem Silber ($Ag_2.C_3HN_3O_3$ oder $Ag_3.C_3N_3O_3$) mit Jodäthyl auf 120° (Habich, Limpricht, *A.* 109, 102). Die Verbindungen von Isocyansäureäther mit HCl oder HBr zerfallen, beim Erhitzen im Rohr auf 100°, in HCl, resp. HBr und Cyanuräther (Gal., *A.* 137, 28). — Rhombische Prismen (Rammelsberg, *J.* 1857, 273). Schmelzp.: 95°; Siedep.: 276°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in starkem Alkohol und in Säuren. Wird von PCl_5 in der Wärme nicht angegriffen. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien nicht sofort in CO_2 und Aethylamin: beim Erwärmen mit Barytwasser tritt Spaltung in CO_2 und Triäthylbiuret $C_8H_{17}N_3O_2$ ein. — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat werden Aethylen, Aethylamin, Triäthylguanidin $C_7H_{17}N_3$ und Triäthylbiuret gebildet (Hofmann, J. 1861, 516).

Tetrachlorcyanuräther $C_9H_{11}Cl_4N_3O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in

auf 150° erhitzten Cyanuräther (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 109). — Fest, zuweilen krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung giebt mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag. — Wird von alkoholischem Kali schon in der Kälte zerlegt in CO_2, HCl und einen zähen Körper $C_8H_{11}Cl_2N_3O_2.C_9H_{11}Cl_4N_3O_3 + 4KOH = C_8H_{11}Cl_2N_3O_2 + KCl + K_2CO_3 + 2H_2O$.

Diäthylcyanursäure $C_7H_{11}N_3O_3 = (C_2H_5)_2H(C_3N_3O_3)$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyanuräther und bleibt beim Umkrystallisiren des Letzteren in der Mutterlauge (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 112). — Beim Erhitzen von (symmetrischem) Diäthylharnstoff (WÜRTZ, *J.* 1856, 700). — *Darstellung.* Die alkoholische Mutterlauge des Cyanuräthers wird verdunstet, und der Rückstand so lange mit Baryt gekocht, als noch Basen entweichen. Dann sättigt man mit CO_2 und verdunstet, wobei zunächst öliges Triäthylbiuret sich ausscheidet und dann Rinden von diäthylcyanursaurem Baryum, die man mit Alkohol wäscht und dann mit H_2SO_4 zerlegt (H., L.).

Hexagonale Säulen. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in NH_3, festen Alkalien und Baryt und daraus unverändert auskrystallisirend. Wird von Kalilauge oder Barytwasser schwer angegriffen: beim Erhitzen damit im Rohr auf 100° wird nur ein Theil in CO_2 und Aethylamin zerlegt. Das Bleisalz giebt beim Destilliren mit $C_2H_5.KSO_4$ Cyanuräther. — $C_7H_{10}N_3O_3.Ag$. Nadeln. Wird durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten. Giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Diäthylcyanursäure. — Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Kupferacetat einen rosarothen, mit Bleilösung einen farblosen Niederschlag.

Cyanursaures Oxamethan — s. Oxalursäureester.

Isomere Cyanursäuren. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hexabromaceton mit Harnstoff entstehen 2 isomere Cyanursäuren: die α-Säure bildet sich vornehmlich in höherer Temperatur, die β-Säure bei etwas niederer Temperatur (HERZIG, *B,* 12, 170).

1. **α-Cyanursäure** $C_3N_3H_3O_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte, im Wasserstoffstrome, ein Gemenge von 1 Thl. Harnstoff mit 3—4 Thln. Hexabromaceton auf 150—160°, zuletzt auf 180°. Das Produkt wird mit heifsem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann verdunstet. Die auskrystallisirte Säure kocht man 1—2 mal mit Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Krystallisirt aus Salpetersäure ohne Krystallwasser. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Entwickelt bei der Destillation Cyansäure. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, völlig unlöslich in Aether. 100 g Alkohol lösen bei 22° 0,556 g. Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in gewöhnliche Cyanursäure über. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Cyanurchlorid Cy_3Cl_3. Zeigt mit conc. Natronlauge dieselbe Reaktion wie gewöhnliche Cyanursäure. Jodäthyl bildet mit dem Silbersalz HJ und Alkohol.

$Ba.C_3HN_3O_3 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Barytlösung in die heifse, wässrige Lösung der Säure. — Niederschlag, der 40,8% Ba enthält. (Cyanursäure giebt unter diesen Umständen einen Niederschlag mit 29,7% Ba). — $Cu(NH_4)_2(C_3HN_3O_3)_2$ (bei 110°). Braunvioletter, pulvriger Niederschlag. — $Ag_2(NH_4).C_3N_3O_3 + H_2O$. *Bildung.* Man fällt eine kalt gesättigte Lösung der Säure mit einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak.

2. **β-Cyanursäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Biuret mit Hexabromaceton auf 170—180° wird viel mehr β-Säure als α-Säure gebildet (HERZIG). — *Darstellung.* Wie bei der α-Säure, nur lässt man die Temperatur nicht über 170° steigen. — Feine Nadeln. In Wasser und namentlich in Alkohol viel leichter löslich als die α-Säure. Unlöslich in Aether. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Giebt beim Erhitzen keine Cyansäure. PCl_5 wirkt zwar ein, erzeugt aber kein Cyanurchlorid. Zerfällt bei längerem Kochen mit Natronlauge fast völlig in CO_2 und NH_3.

$Cu(NH_4)_2(C_3HN_3O_3)_2$. Ganz wie das α-Salz, nur hellviolett gefärbt. — $Ag_2(NH_4)C_3N_3O_3 + H_2O$. Verhält sich ganz wie das analoge Salz der α-Säure.

3. **Cyanilsäure** $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O$. *Bildung* Man kocht Mellon mit Salpetersäure und lässt die Lösung erkalten (LIEBIG, *A.* 10, 34). — Breite Blätter (aus Wasser), vierseitige Prismen (aus Salpetersäure). In kaltem Wasser leichter löslich als Cyanursäure. Wird die Säure in conc. H_2SO_4 gelöst und dann Wasser zugegeben, so fällt Cyanursäure aus. Verhält sich beim Erhitzen wie gewöhnliche Cyanursäure. Die mit NH_3 neutralisirte Säure giebt mit $AgNO_3$ einen weifsen Niederschlag $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Beim Fällen von cyanilsaurem Kalium mit $AgNO_3$ entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung des cyanursauren Silbers. Aus den cyanilsauren Alkalien scheiden Mineralsäuren freie Cyanilsäure aus.

4. **Normale Cyanursäure** $C(OH) \langle {NC(OH) \atop NC(OH)} \rangle N$.(?). Es ist noch unentschieden, ob und

welche der obigen isomeren Cyanursäuren als normale Säure zu betrachten ist. Jedenfalls existirt eine Reihe von Estern, denen die obige Struktur zukommt. Dieselben entstehen durch Polymerisation der normalen Cyansäureester (von CLOËZ) und werden als Nebenprodukte bei der Darstellung der Letzteren erhalten (OLSHAUSEN, HOFMANN, *B.* 3, 271). Bei der Destillation gehen sie in die isomeren Cyanursäureäther über. Von Alkalien werden sie in Alkohol und Cyanursäure gespalten.

Methylester $(CH_3)_3.(O.CN)_3$. *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Cyansäuremethylester (S. 691). Der nach dem Verjagen des Holzgeistes bleibende Rückstand erstarrt mehr oder weniger rasch krystallinisch und besteht dann aus Cyanursäuremethylester und Amidocyanursäuredimethylester. Aether nimmt nur den Cyanursäureester auf. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Siedet bei 160—170°, dabei in Cyanursäure-Methyläther übergehend. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem.

Amidocyanursäuredimethylester (Melanurensäureäther?) $C_5H_8N_4O_3 = (CH_3O)_2.C_3N_3(NH_2)$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt (durch die Gegenwart von Feuchtigkeit) bei der Darstellung von Cyanursäuremethylester erhalten und bildet sich auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Letzteren (OLSHAUSEN, HOFMANN). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212°. Geruch- und geschmacklos. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem; fast unlöslich in kaltem Aether. In kaltem Wasser viel schwerer löslich als Cyanursäuremethylester. — Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak wird Holzgeist abgeschieden. — $C_5H_8N_4O_2.AgNO_3$. Schwerlösliche Nadeln.

Den normalen **Aethylester** $(C_2H_5O)_3.Cy_3$ konnten OLSHAUSEN und HOFMANN nicht rein erhalten; nur folgende Umwandlungsprodukte desselben wurden isolirt.

Amidocyanursäurediäthylester $C_7H_{12}N_4O_2 = (C_2H_5O)_2.C_3N_3(NH_2)$. *Bildung.* Entsteht beim Verarbeiten des Rohproduktes der Einwirkung von CyCl auf Natriumalkoholat oder bei mehrstündigem Erhitzen von rohem Cyanätholin mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 100°. — Prismen. Schmelzp.: 97°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit $AgNO_3$. — Die Verbindung $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ krystallisirt unzersetzt aus Wasser in Nadeln. — $2C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$. Nadeln. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in die Verbindung $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ über.

Diamidocyanursäureäthylester $C_5H_9N_5O = (C_2H_5O).C_3N_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht bei etwas längerer Einwirkung von NH_3 auf Cyanätholin. — Krystalle. Schmelzp.: 190—200°. In Alkohol weit schwerer löslich als Amidocyanursäurediäthylester. Giebt mit $AgNO_3$ eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Polymere Cyansäureester $(CH_3.CNO)_x$. **Methylisocyanat** verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung in Krystalle, die bei 98° schmelzen (HOFMANN, *B.* 3, 765).

Aethylisocyanat wird von $P(C_2H_5)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur langsam polymerisirt, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100°. Das polymerisirte Produkt krystallisirt, schmilzt bei 95° und ist daher vielleicht identisch mit gewöhnlichem Cyanursäureäther.

Rhodanwasserstoff (Thiocyansäure) CN.SH. *Vorkommen.* Rhodanallyl findet sich, mit Glukose und Kaliumdisulfat verbunden, im Senfsamen. — Der Harn von Menschen, Pferden, Hunden, Rindern u. s. w. hält constant kleine Mengen Rhodanverbindungen. Die Bildung der Letzteren findet im Speichel statt (GSCHEIDLEN, *J.* 1877, 1001). — *Bildung.* Rhodanmetalle entstehen durch einfache Anlagerung von Schwefel an Cyanmetalle; Cyankalium nimmt sowohl beim Schmelzen, als auch in wässriger Lösung, direkt Schwefel auf und geht in Rhodankalium über. Blausäure verbindet sich mit Mehrfachschwefelammonium zu Rhodanammonium. $CNH + (NH_4)_2S_2 = CN(NH_4)S + (NH_4)HS$ (LIEBIG, *A.* 61, 126). Beim Ueberleiten von Cyan über erhitztes Mehrfachschwefelkalium entsteht Rhodankalium (WÖHLER, *P.* 3, 181). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak entsteht Rhodanammonium (ZEISE, *A.* 47, 36). $CS_2 + 4NH_3 = CNS.NH_4 + (NH_4)_2S$. (Daher das Rhodanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken). — Beim Ueberleiten von CS_2 über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 92). $CS_2 + NaNH_2 = NH_2.CS.SNa = CN.SNa + H_2S$.

Die freie Rhodanwasserstoffsäure erhält man durch Zerlegen von Rhodanquecksilber mit Schwefelwasserstoffgas (WÖHLER, *Gilbert's Annalen* 69, 271 [1829]). Beim Arbeiten in größerem Maßstabe treten hierbei Explosionen ein (HERMES, *Z.* 1866, 417).

Die Säure bildet eine farblose Flüssigkeit, die im Kältegemisch krystallinisch erstarrt, aber schon bei Blutwärme schmilzt. Zersetzt sich rasch in Blausäure und Persulfocyanwasserstoff. Die wässrige Lösung der Säure (dargestellt durch Behandeln von in Wasser vertheiltem Rhodanquecksilber mit H_2S) ist viel beständiger; sie hält sich um so besser, je verdünnter sie ist. Eine Lösung mit 12,7% CNSH hat das spec. Gew. = 1,040 bei

17°, riecht durchdringend nach Essigsäure und ist nicht giftig (HERMES). — Die freie Rhodanwasserstoffsäure erzeugt auf Papier einen rothen Fleck, der beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen, verschwindet. Eine verdünnte, wässrige Lösung der Säure erzeugt keinen Fleck, derselbe tritt nur auf, sobald das Wasser verdunstet ist (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 346. Vgl. Rhodankalium). Beim Kochen der wässrigen Lösung entweicht ein Theil der Säure unzersetzt, während der Rest in CO_2, NH_3 und CS_2 zerfällt (VÖLCKEL, *A.* 43, 81). $2CNSH + 2H_2O = CO_2 + CS_2 + 2NH_3$. Von H_2S wird die Säure in NH_3 und CS_2 zerlegt (VÖLCKEL): $CNSH + H_2S = CS_2 + NH_3$. — Mit Zink und Salzsäure entstehen Trithioformaldehyd $(CH_2S)_3$, NH_3, Methylamin und H_2S (HOFMANN, *B.* 1, 179). I.$CNSH + H_4 = CH_2S + NH_3$ und II.$CNSH + H_2 = CNH + H_2S$. — Beim Erwärmen der Säure (oder eines Alkalirhodanürs mit wasserhaltiger Schwefelsäure) tritt Spaltung in NH_3 und Kohlenoxysulfid COS ein. — Organische Säuren zerfallen mit Rhodanwasserstoff in COS und Säurenitrile oder Säureamide: $CNHS + C_2H_3O(OH) = COS + C_2H_3O.NH_2 = COS + C_2H_3N + H_2O$. Diese Reaktion erfolgt schon beim Erwärmen von CNSK oder $CNS(NH_4)$ mit den Säuren (KEKULÉ, *B.* 6, 113). Erwärmt man Rhodanammonium mit Eisessig auf höchstens 80°, so entsteht Acetylpersulfocyansäure $C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$; erst in höherer Temperatur erhält man Acetamid und COS (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 903). Essigsäureanhydrid verhält sich gegen Rhodanammonium wie Essigsäure.

Die Rhodanmetalle sind gröfstentheils in Wasser löslich, die meisten lösen sich auch in Alkohol. Durch ihre Unlöslichkeit in Wasser sind ausgezeichnet: Rhodansilber, -kupfer, -quecksilber. Die meisten Rhodanmetalle zerfallen beim Glühen in Stickstoff, Cyan, CS_2 und Metallsulfid (WÖHLER). Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickeln sie Ammoniumcarbonat (CLAUS, *J. pr.* 15, 410). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Schwefelsäure und Blausäure. Chlor, in die wässrige Lösung von Rhodankalium geleitet, erzeugt einen Niederschlag von Pseudoschwefelcyan. — Von H_2S werden Rhodanquecksilber und -silber leicht und vollständig in Sulfide umgewandelt, ebenso Rhodanblei und -kupfer (JAMISON, *A.* 58, 264; vgl. VÖLCKEL, *P.* 58, 135; 65, 312). Rhodanquecksilber wird durch HCl leicht zerlegt (WÖHLER), Rhodansilber wird aber von verdünnten Chlor- oder Brommetallen gar nicht oder nur theilweise zerlegt (VOLHARD, *A.* 190, 24). Chlorsilber wird, in ammoniakalischer Lösung, durch Rhodanammonium völlig in Rhodansilber umgesetzt (VOLHARD). — Die (in Waser löslichen) Rhodanmetalle werden leicht erkannt an der blutrothen Färbung, welche sie mit Eisenoxydsalzen geben [Bildung von $Fe(CNS)_3$; vgl. übrigens: Rhodankalium].

Quantitative Bestimmung der (in Wasser löslichen) *Rhodanide.* Durch Titriren mit Normalsilberlösung (wie bei der volumetrischen Bestimmung von Chlor) (VOLHARD, *A.* 190, 1). — Anwendung von Rhodanammonium in der Mafsanalyse: VOLHARD; zur quantitativen Scheidung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe: ZIMMERMANN, *A.* 199, 1.

Rhodanmetalle: CLAUS, *Berz. Jahresb.* 19, 263; MEITZENDORFF, *Berz. Jahresb.* 23, 157; HERMES, *Z.* 1866, 417.

$NH_4.CNS$. *Bildung.* Aus CS_2 und NH_3; aus HCN und $(NH_4)_2S_x$ (s. S. 694). — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von 3000 Thln. conc. Ammoniak, 3000 Thln. Alkohol und 700—800 Thln. CS_2 1 oder mehrere Tage lang stehen, destillirt bis auf $^1/_3$ ab und filtrirt die farblos gewordene, noch heifse Flüssigkeit (CLAUS, *A.* 179, 112 und MILLON, *J.* 1860, 237; vrgl. GÉLIS, *J.* 1861, 340). — Tafeln oder Blätter. Spec. Gew. = 1,3075 bei 13° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 159° (REYNOLDS, *Z.* 1869, 99). Geht bei längerem Schmelzen zum Theil in den isomeren Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ über. Höher erhitzt (auf 170—200°) tritt Spaltung in Rhodanwasserstoffguanidin und H_2S [resp. CS_2 und $(NH_4)_2S$] ein. Beim Erhitzen auf 230—260° entstehen Thioprussiamsäuren. Bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich Melam $C_6H_9N_{11}$, und dieses geht endlich in Mellon über. Mehrere Oxyde (HgO, ZnO, Ag_2O) lösen sich leicht in Rhodanammonium, dabei Doppelrhodanide bildend (FLEISCHER, *A.* 179, 225). — 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 122,1 Thl. und bei 20° 162,2 Thle. NH_4CNS. Beim Mischen von 133 Thln. NH_4CNS mit 100 Thln. Wasser von 13,2° sinkt die Temperatur auf — 18° (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Beim Lösen von 90 g $NH_4.CNS$ in 90 g Wasser von 17° sinkt die Temperatur auf — 12° (CLOWES, *Z.* 1866, 190). — $HgCy_2.NH_4CyS$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). — Rhodanwasserstoffäthylamin $NH_2(C_2H_5).CNSH$ und das Isoamylaminsalz $NH_2(C_5H_{11}).CNSH$ wandeln sich beim Erhitzen nicht in Thioharnstoffe um (CLERMONT, *B.* 10, 494).

Rhodanwasserstoff-Aethylendiamin $N_2H_4(C_2H_4).(CNSH)_2$. *Darstellung.* Aus Aethylendiamin und CNSH (HOFMANN, *B.* 5, 245). — Grofse durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 145°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Schmelzen in Aethylenthioharnstoff und Rhodanammonium. $N_2H_4(C_2H_4).(CNSH)_2 = CS(NH)_2.C_2H_4 + NH_4SCN$.

LiCNS. Sehr zerfliefsliche Blätter (H.). — NaCNS. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz mit 3,5 Thln. entwässertem Natriumhyposulfit (FROEHDE, *J.* 18

$2(4KCy.FeCy_2) + 12Na_2S_2O_3 = 12NaCyS + 4K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + Na_2S + 2FeS$. Zerfliefsliche rhombische Tafeln (M.). — $HgCy_2.NaCyS + 2H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71).

KCNS. *Bildung.* Bei längerem Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit K_2S (oder mit Potasche und Schwefel) geht fast alles Salz unter Fällung von FeS in KCNS über (LÖWE, *J.* 1853, 407). — *Darstellung.* Man schmilzt 17 Thle. K_2CO_3 mit 3 Thln. Schwefel und giebt dazu 46 Thle. geröstetes Blutlaugensalz. Man hält die Masse bei schwacher Glühhitze, bis alles Blutlaugensalz zerstört ist, und erhitzt nur zuletzt etwas stärker zur Zerstörung von $K_2S_2O_3$. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 neutralisirt, eingedampft und durch Alkohol vom Kaliumsulfat befreit (HENNEBERG, *A.* 73, 229; LIEBIG, *A.* 50, 345; 51, 288). — Man bereitet Cyankalium (durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche und trägt (auf 2 Thle. KCy — 1 Thl.) Schwefel ein (BABCOCK, Z. 1866, 666). — Säulen oder Nadeln. Spec. Gew. = 1,886—1,906 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17). Schmelzp.: 161,2° (POHL, *J.* 1851, 59). Färbt sich, beim Schmelzen im Porzellantiegel, nach einiger Zeit braungrün, zuletzt indigblau, wird aber nach dem Erkalten wieder weifs (NÖLLNER, *J.* 1856, 443; *A.* 108, 20). In alkalischer Lösung wird Rhodankalium von $KMnO_4$ zu KCyO und K_2SO_4 oxydirt; in saurer Lösung bleibt die Oxydation bei der Bildung von KCy (resp. HCy) und K_2SO_4 stehen (PÉAN, *J.* 1858, 585). Eine conc. Lösung von Rhodankalium färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure, oder besser noch von salpetriger Säure, intensiv blutroth. Die Färbung ist wenig beständig und verschwindet beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser (BESNOU, *J.* 1852, 439 u. 440; DAVY, *J.* 1865, 294). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (H_2O_2, Cl ...) (BESNOU). — PCl_5 wirkt auf KCNS bei gelindem Erwärmen nach der Gleichung: $KCyS + PCl_5 = CyCl + PSCl_3 + KCl$. Bei höherer Temperatur entstehen $PSCl_3$, Chlorschwefel, Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 und PCl_3 (H. SCHIFF, *A.* 106, 116). — Das Rhodankalium eignet sich vortrefflich zur Bereitung von Kältegemischen. Beim Mischen von 100 Thln. Wasser von 10,8° mit 150 Thln. KCNS sinkt die Temperatur auf — 23,7° (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Durch Verdunsten der Lösung kann das Salz wieder gewonnen werden. — 100 Thle. Wasser von 0° lösen 177,2 Thle. und bei 20° 217,0 Thle. KCyS (RÜDORFF). — $HgJ_2.KCyS + 2H_2O$ (PHILIPP, *Z.* 1867, 352). — $HgCy_2.KCyS$ (BÖCKMANN, *A.* 22, 153; CLÈVE). Hält $2H_2O$ (PHILIPP).

$Mg(CNS)_2 + 4H_2O$ (M.). — $2HgCy_2.Mg(CyS)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $Ca(CNS)_2 + 3H_2O$. Zerfliefslich (M.). — $2HgCy_2.Ca(CyS)_2 + 8H_2O$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $Sr(CNS)_2 + 3H_2O$ (M.). — $2HgCy_2.Sr(CyS)_2 + 4H_2O$ (Cl.). Wasserfrei (B.). — $Ba(CNS)_2 + 2H_2O$. Zerfliefslich (M.). — $2HgCy_2.Ba(CyS)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $Zn(CNS)_2$. Nicht sehr löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $Zn(CNS)_2 + 2NH_3$ (M.; FLEISCHER, *A.* 179, 233). — $2HgCy_2.Zn(CyS)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE); — $2HgCy_2.Zn(CyS)_2 + 3NH_3$ (CLÈVE). — $Cd(CNS)_2$ (M.). — $2HgCy_2.Cd(CyS)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE).

$Hg_2(CNS)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen eines grofsen Ueberschusses von verdünntem, etwas saurem Quecksilberoxydulnitrat mit KCNS (CLAUS, *J. pr.* 15, 406; PHILIPP, *Z.* 1867, 553; vrgl. HERMES, *Z.* 1866, 418). — Weifser Niederschlag, unlöslich in Wasser. Quillt beim Erhitzen auf, aber weniger als das Rhodanid $Hg(CNS)_2$. Zerfällt, mit Alkalien gekocht, unter Abscheidung von Quecksilber (PH.). — $Hg(CNS)_2$. Wird durch Mengen von KCNS und $Hg(NO_3)_2$ als weifser Niederschlag erhalten (HERMES; PHILIPP). Löst sich in KCNS und in $Hg(NO_3)_2$. Etwas löslich in siedendem Wasser und daraus in Blättern krystallisirend. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich am Lichte. Leicht löslich in kalter Salzsäure, NH_4Cl. Das trockne Salz schwillt beim Erhitzen sehr stark an. („Pharaoschlange"). $2CNSH + Hg(CyS)_2$. Gelbe Nadeln (HERMES). — $C_2H_3O_2.Hg(CNS)$. Blättchen (BYK, *J. pr.* [2] 20, 332). — $2NH_4.CyS + Hg(CyS)_2$ (FLEISCHER, *A.* 179, 230); — 3(?) $NH_3.2Hg(CyS)_2 + H_2O$ (FLEISCHER). — $KCyS.Hg(CyS)_2$ (CLAUS, *J. pr.* 15, 407; PHILIPP). — $Zn(CyS)_2.Hg(CyS)_2$. (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — $(NH_2.Hg).CyS.HgO$ (CLAUS; PHILIPP, *Z.* 1867, 553 u. *A.* 180, 341; FLEISCHER, *A.* 179, 228). — $Yt(CyS)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198); — $3HgCy_2.Yt(CyS)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — $Ce(CyS)_3 + 7H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 534); — $3HgCy_2.Ce(CyS)_3 + 12H_2O$ (JOLIN). — $Er(CyS)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198); — $3HgCy_2.2Er(CyS)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — Tl(CyS). Blättchen (KUHLMANN, *J.* 1862, 189) oder quadratische Krystalle (MILLER, *J.* 1865, 245). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HERMES, *J.* 1866, 296).

$Sn(CyS)_2$. Citronengelb, löslich in Wasser und Alkohol (CLASEN, *J.* 1865, 294). — $La(CyS)_3 + 7H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198); — $3HgCy_2.La(CyS)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE). — $Pb(CyS)_2$. Gelbe Krystalle, unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (LIEBIG, *P.* 25, 546); — (CyS)Pb(OH). Unlöslicher Niederschlag (LIEBIG, *P.* 15, 546). — $Bi(CyS)_3$ (MEITZENDORFF); — $Bi(CyS)_3.2Bi_2O_3 + 2H_2O$ (M.).

$Cr(CyS)_3$. Schwarzgrüne, amorphe Masse. Zerfliefslich (CLASEN, *Z.* 1866, 102). — $3HCyS.Cr(CyS)_3$. *Darstellung.* Aus dem Blei- oder Silberdoppelrhodanid und H_2S (RÖSLER, *A.* 141, 195). Nur in wässriger Lösung bekannt; Letztere ist weinroth, stark sauer und zerfällt beim Verdunsten in HCyS und $Cr(CyS)_3$. Doppelrhodanide: RÖSLER. — $3(NH_4.CyS).Cr(CyS)_3 + 4H_2O$. — $3NaCyS.Cr(CyS)_3 + 7H_2O$. Zerfliefsliche Blättchen. — $3KCyS.Cr(CyS)_3 + 4H_2O$.

Darstellung. Man kocht 2 Stunden lang eine Lösung von 6 Thln. KCyS und 5 Thln. Chromalaun und fällt die conc. Lösung mit Alkohol. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Fast schwarze, quadratische Krystalle, im durchscheinenden Lichte rubinroth. Spec. Gew. = 1,7107 bei 16°, = 1,7051 bei 17,5° (CLARKE, *J.* 1877, 43). 1 Thl. löst sich in 0,72 Thln. Wasser und in 0,94 Thln. Alkohol. Verdünnte Natronlauge scheidet erst beim Erwärmen Chromoxyd ab. NH_3 wirkt nur bei längerem Kochen zersetzend ein; kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium wirken überhaupt nicht ein. Verdünnte Salzsäure wirkt nur in der Hitze ein. — $3Ba(CyS)_2.2Cr(CyS)_3 + 16H_2O$. Tiefrubinrothe, zerfließliche Prismen. — $3Pb(CyS)_2.2Cr(CyS)_3 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$; — $Pb(CyS)_2.Cr(CyS)_3.2Pb(OH)_2 + 2^1/_2H_2O$.

Chromammonium-Rhodanüre (REINECKE, *A.* 126, 113). *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von (5 Thln.) $NH_4.CNS$ mit (2 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ (MORLAND, *J.* 1860, 162) entsteht das Ammoniumsalz der Säure $N_2CrH_6(CyS)_4.H$. — $8NH_4CNS + Cr_2O_3 = 2N_2CrH_6(CyS)_4.NH_4 + 2NH_3 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Man trägt in schmelzendes Rhodanammonium so lange $K_2Cr_2O_7$ ein, bis die Masse fest geworden ist. Dann kocht man mit Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt und fällt aus dem Filtrat durch Eintragen von festem Salmiak das Ammoniaksalz (R.). — Die freie Säure erhält man aus dem Quecksilbersalz und H_2S. Sie ist amorph und löst sich mit tief rother Farbe in Wasser. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt sich beim Kochen. Alkalien und Säuren zersetzen die Säure und deren Salze. — $NH_4.(N_2.CrH_6[CyS]_4)$. Kleine, granatrothe Schuppen oder Rhombendodekaëder. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zerfällt bei längerem Erwärmen in $NH_4.CyS$, $Cr(CyS)_3$ und etwas Chromoxyd. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgt Zerlegung nach der Gleichung: $NH_4(N_2.CrH_6[CyS]_4) + 4KOH = 4KCyS + 3NH_3 + Cr(OH)_3 + H_2O$. — $Na.(N_2.CrH_6[CyS]_4)$. — $K.(N_2.Cr.H_6[CyS]_4)$ (bei 100°). — $Hg(N_2.CrH_6[CyS]_4)_2$. Rosenrother, flockiger Niederschlag. — $Cu_2.(N_2.CrH_6[CyS]_4)_2$. Pulvriger, gelber Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in KCyS, NH_3, Cr_2O_3 und Cu_2O.

$Mo(CyS)_3$. (Reaktion auf Molybdän) (BRAUN, *J.* 1863, 679; *Fr.* 6, 86). — $Di(CyS)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). — $Mn(CyS)_2 + 3H_2O$ (MEITZENDORFF). — $Fe(CyS)_2 + 3H_2O$. Grüne, schiefe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS, *A.* 99, 49); — $Hg(CyS)_2.Fe(CyS)_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — $Fe(CyS)_3 + 3H_2O$. Schwarzrothe Würfel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS). Die Lösung ist intensiv dunkelblutroth gefärbt. (Empfindlichste Reaktion auf Eisen.) Eine wässrige Lösung des reinen Rhodanids wird durch viel Wasser entfärbt unter Abscheidung einer geringen Menge eines unlöslichen, basischen Salzes. Phosphorsäure und Oxalsäure heben ebenfalls die Färbung des Eisenrhodanids auf (CLAUS). Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Milchsäure, entfärben zwar auch die Lösungen des Eisenrhodanids, aber durch Zusatz von genügend Salzsäure wird dieselbe wiederhergestellt. — Aus einer mit überschüssigem Rhodanammonium versetzten Eisenoxydlösung wird durch Soda alles Eisen gefällt. (Unterschied und quantitative Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt) (ZIMMERMANN, *A.* 199, 11).

$Co(CyS)_2 + {}^1/_2H_2O$ (M.). Dunkelviolette Prismen (CLAUS, *A.* 99, 54). — Beim Versetzen einer Kobaltlösung mit alkoholischem Rhodanammonium tritt eine intensive blaue Färbung ein, welche ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. (Quantitative Bestimmung des Kobalts durch Spektralanalyse) (WOLFF, *Fr.* 18, 38). — Nachweis von Kobalt, bei Gegenwart von Eisen und Nickel. Man fällt die Lösung der 3 Metalle mit überschüssigem Rhodanammonium und Soda. Das Filtrat schüttelt man mit einer Mischung gleicher Volume Fuselöl und Aether. Bei Gegenwart von Kobalt zeigt die ätherische Lösung den charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen C und D. (Höchst empfindliche Reaktion auf Kobalt) (VOGEL, *B.* 12, 2314). — $Hg(CS)_2.Co(CyS)_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 304). — $Ni(CyS)_2 + {}^1/_2H_2O$ (M.); — $Ni(CyS)_2 + 4NH_3$ (M.); — $Hg(CyS)_2.Ni(CyS)_2 + 2H_2O$ (CLÈVE).

Platinrhodanide (BUCKTON, *A.* 92, 280). Die Platindoppelrhodanide sind gelb bis roth. Sie sind leicht entzündlich und entwickeln, bei gelindem Erwärmen, einen eigenthümlichen Geruch. a) Platinrhodanür $Pt(CyS)_2$. Beim Lösen gleicher Theile Rhodankalium und Kaliumplatinchlorür in möglichst wenig Wasser scheidet sich das Doppelsalz $2KCyS.Pt(CyS)_2$ ab, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet rothe, mikroskopische sechsseitige Prismen. 1 Thl. löst sich in $2^1/_2$ Thln. Wasser von 15,5°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. — Giebt mit Silberlösung einen blassgelben Niederschlag $2AgCyS.Pt(CyS)_2$. — Aus dem entsprechenden Baryumsalz kann durch H_2SO_4 die freie Säure $2HCyS.Pt(CyS)_2$ abgeschieden werden. Dieselbe zersetzt sich in wässriger Lösung selbst beim Abdampfen im Vacuum. — $Pt(CyS)_2.2NH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von $2KCyS.Pt(CyS)_2$ oder $2KCyS.Pt(CyS)_4$ mit NH_3; aus $2NH_3.PtCl_2$ und KCyS. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 100—110° zu einer granatrothen Flüssigkeit. Wird nicht durch verdünnte Säuren zersetzt. — $2Pt(CyS)_2.4NH_3 = Pt(NH_3)_4(CyS)_2 + Pt(CyS)_2$. *Bildung.* Aus $4NH_3.PtCl_2$ und $2KCyS.Pt(CyS)_2$. — Fleischfarbener Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. — b) Platinrhodanid $Pt(CyS)_4$. Die freie Säure $2HCyS.Pt(CyS)_4$ erhält man aus dem Bleisalze mit H_2S. Si-

eine starke Säure. Ihre wässrige Lösung ist roth und zersetzt sich beim Verdunsten. — — $2NH_4CyS.Pt(CyS)_4$. Carmoisinrothe, hexagonale Tafeln. — $2KCyS.Pt(CyS)_4$. *Darstellung.* In eine warme Lösung von 5 Thln. KCyS trägt man 4 Thle. $2KCl.PtCl_4$ ein und filtrirt die heiſse Lösung. Das ausgeschiedene Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Carminrothe, sechsseitige Blätter, Abschnitte eines regulären Oktaëders (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 445). Spec. Gew. = 2,342 bei 18°; 2,370 bei 19° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Löslich in 12 Thln. Wasser von 60° und noch leichter löslich in Alkohol. Das trockne Salz entzündet sich bei mäſsigem Erwärmen. Explodirt sehr heftig beim Reiben mit $KClO_3$. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Zink: Platinschwarz, HCyS, K_2SO_4 und freie Schwefelsäure. — Verhalten gegen rauchende Salpetersäure: CLAUS, *A.* 99, 56. — Durch Digeriren einer 10procentigen Lösung von KCyS mit wenig Platinchloridlösung erhielt WYRUBOW (*A. ch.* [5] 11, 417) ein Salz, $2KCyS.Pt(CyS)_4 + 2H_2O$, das sich beim Erkalten in kleinen, hellcarmoisinrothen, monoklinen Krystallen ausschied. Das Salz verwittert leicht und wird dann ziegelroth. — $Hg_2(CyS)_2.Pt(CyS)_4$. Tief orangefarbener Niederschlag, wird beim Kochen mit Wasser blaſs primelgelb. — $Pb(CyS)_2.Pt(CyS)_4$. Goldfarbige, hexagonale Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich; — $Pb(CyS)_2.Pt(CyS)_4.PbO$. Rother Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Fe(CyS)_2.Pt(CyS)_4$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $2AgCyS.Pt(CyS)_4$. Orangegelber Niederschlag.

Palladiumdoppelrhodanide: CROFT (*Z.* 1867, 671). — $3NH_3.Pd(CyS)_2$. Rothbraune Nadeln.

Kupferrhodanide. 1. Rhodanür. $Cu_2(CyS)_2$. *Darstellung.* Man fällt eine mit SO_2 (oder mit $FeSO_4$) versetzte Kupfervitriollösung mit KCyS. — Weiſses Pulver. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in NH_3. (Trennung des Kupfers von Zn, Fe ...). Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CS_2, Cu_2S_2 und Mellon und dann in Schwefel und Mellonkupfer (LIEBIG, *A.* 50, 347). — 2. Rhodanid. $Cu(CyS)_2$. Schwarzer krystallinischer Niederschlag (CLAUS; MEITZENDORFF). Lässt sich rein erhalten, wenn man eine mäſsig concentrirte, luftfreie, mit wenig überschüssiger H_2SO_4 versetzte Rhodankaliumlösung mit conc. Kupfervitriollösung mischt (HULL, *A.* 76, 94). — Zersetzt sich bei längerem Stehen mit kaltem Wasser, sogleich beim Erhitzen mit Wasser, dabei zum Theil in Rhodanür übergehend. $6Cu(CNS)_2 + 4H_2O = 3Cu_2(CNS)_2 + 5CNSH + CNH + H_2SO_4$. — $Cu(CyS)_2.2NH_3$. Kleine blaue Nadeln (M.). — $Cu(CyS)_2.Cu_2(CyS)_2$. *Darstellung.* Man löst Kupferrhodanid $Cu(CyS)_2$ in einer erwärmten, alkoholischen Rhodankaliumlösung und verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme (HULL). — Oppermentgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und KCyS. Wird von Salzsäure nicht verändert. — Rhodansilber AgCyS. Weiſser, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in NH_3. — $AgCyS.NH_3$. Glänzende Blättchen (GINTL, *J.* 1869, 316; GÖSSMANN, *A.* 100, 76). Verliert an der Luft und beim Behandeln mit Wasser alles Ammoniak. — $NH_4.CyS + AgCyS$ (FLEISCHER, *A.* 179, 232). — KCyS.AgCyS. Glänzende Rhombenoktaëder. Wird von Wasser völlig zersetzt in niederfallendes AgCyS und in KCy. — $3AgCyS.Cr(CyS)_3$ (ROESLER, *A.* 141, 192).

Rhodangold (CLÈVE, *Z.* 1865, 412). a) Goldrhodanür. $AuCyS.NH_3$. *Bildung.* Beim Fällen des Kaliumdoppelsalzes mit NH_3. — Farblose, mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, wird von heiſsem zersetzt. Löslich in NH_3. — KCyS.AuCyS. *Darstellung.* Man setzt zu einer 80° warmen Rhodankaliumlösung so lange $AuCl_3$, als sich der entstehende Niederschlag löst. — Strohgelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt über 100°.

b) Goldrhodanid. $KCyS.Au(CyS)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer überschüssigen, kalten Rhodankaliumlösung mit neutralem Goldchlorid. — Orangerothe Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kaltem Wasser unter Zersetzung. — SKEY (*J.* 1874, 300) hat Doppelrhodanide von Fe-Hg, Fe-Au, Hg-Co, Hg-Mo, Pt-NH_4 und Pt-K beschrieben aber nicht analysirt.

Rhodanäther. CN.SR. Man erhält die Rhodanäther durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, beim Digeriren von KCyS mit Alkyljodiden oder -bromiden und bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Bleimercaptide. Die Rhodanäther sind riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, wenig oder gar nicht in Wasser löslich. Ihr Verhalten gegen Reagenzien ist eingehend von HOFMANN (*B.* 1, 177) untersucht worden und ergiebt sich daraus sehr klar nicht nur die Constitution der Rhodanäther, sondern auch ihre Isomerie mit den Senfölen.

1) Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure) werden die Rhodanäther in Sulfonsäuren übergeführt. $CH_3.S(CN) + O_2 + H_2O = CH_3.SO_3H + CNH$.

2) Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) spaltet die Rhodanäther in Mercaptane und Blausäure. $C_2H_5.SCN + H_2 = C_2H_5.SH + CNH$. Die Blausäure wird durch den Wasserstoff weiter zu Methylamin reducirt. Nebenbei vollzieht sich eine andere Reaktion: $2C_2H_5.SCN + 16H = (C_2H_5)_2S + 2NH_3 + 2CH_4 + H_2S$.

3) Bei Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr entstehen CO_2, NH_3 und Sulfide, offenbar als Spaltungsprodukte von Cyansäure und Mercaptan. $C_2H_5.S.CN + H_2O = C_2H_5.SH + CNOH$.

4) Conc. Schwefelsäure wirkt heftig auf Rhodanäther ein und erzeugt CO_2, NH_3 und Dithiokohlensäureäther. $2C_2H_5.SCN + 3H_2O = CO_2 + 2NH_3 + CO(SC_2H_5)_2$.

5) Beim Erwärmen mit alkoholischem Schwefelkalium wird Rhodankalium gebildet und daneben Alkylsulfide oder Alkyldisulfide.

6) Metallisches Natrium bewirkt glatte Spaltung: $2C_2H_5SCN + 2Na = (C_2H_5)_2S + 2NaCN$.

7) Die Rhodanäther absorbiren bei 100° leicht H_2S und bilden Thiocarbaminsäureäther $C_2H_5.SCN + H_2S = NH_2.CS.SC_2H_5$.

8) Sie verbinden sich nicht direkt mit Triäthylphosphin (Hofmann, *A. Spl.* 1, 53).

9) Die Rhodanäther absorbiren bei 0° Brom- und Jodwasserstoffgas und bilden krystallisirte Additionsprodukte, welche aber von Wasser momentan in ihre Bestandtheile gespalten werden (Henry, *J.* 1868, 652).

Methylrhodanid $CH_3S.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Schwefelmethyl mit Bromcyan auf 100° (Cahours, *J.* 1875, 257). $2(CH_3)_2S + CNBr = CH_3.SCN + (CH_3)_3SBr$. — *Darstellung.* Man destillirt die concentrirten, wässrigen Lösungen von gleichen Theilen KCyS und methylschwefelsaurem Calcium (Cahours, *A.* 61, 95). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 132,9° bei 757,2 mm; spec. Gew. = 1,0879 (bei 0°) (Pierre, *J.* 1851, 51). Giebt beim Behandeln mit Salpetersäure Methylsulfonsäure $CH_3.SO_3H$ (Muspratt, *A.* 65, 259). Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen NH_3, $(CH_3)_2S_2$, KCy, K_2CO_3. Mit alkoholischem Schwefelkalium werden KCyS und $(CH_3)_2S_2$ gebildet. — Wandelt sich beim Erhitzen auf 180—185° theilweise in Methylsenföl, theilweise in Thiocyanursäuremethyläther $(CH_3SCN)_3$ um (Hofmann, *B.* 13, 1350). — Von trocknem Chlor wird Rhodanmethyl, namentlich an der Sonne, zerlegt in Cyanurchlorid Cy_3Cl_3, Perchlormethylsulfid $(CCl_3)_2S$ und CCl_4 (Riche, *A.* 92, 357). — Beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° wird Trimethylsulfinjodür $(CH_3)_3SJ$ gebildet (Cahours, *J.* 1875, 257).

Aethylrhodanid $C_2H_5.SCN$. *Bildung.* Entsteht nicht aus Quecksilbermercaptid und Jodcyan; bei dieser Reaktion entsteht nur Aethyldisulfid (Henry, *B.* 2, 636). $(C_2H_5S)_2Hg + 2CyJ = (C_2H_5)_2S_2 + HgJ_2 + Cy_2$. — *Darstellung.* Wie der Methyläther (Cahours, *A.* 61, 99). — Siedep.: 141—142° (Meyer, *A.* 171, 47); 146° (cor.); spec. Gew. = 1,0330 bei 0°; 1,0126 bei 19°; 0,8698 bei 146° (Buff, *B.* 1, 206). Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. Wird von Salpetersäure oder dem Gemenge von HCl und $KClO_3$ zu Aethylsulfonsäure oxydirt (Muspratt, *A.* 65, 252). — Wird von Natrium glatt in Cyannatrium und Aethyldisulfid übergeführt (Hofmann, *B.* 1, 184). $2C_2H_5SCN + 2Na = 2CNNa + (C_2H_5)_2S_2$. — Beim Erhitzen mit wässrigem Kali, im Rohr auf 100°, entstehen Aethyldisulfid, KCy, und KCyO (Brüning, *A.* 104, 198). $2C_2H_5SCN + 2KOH = (C_2H_5)_2S_2 + KCy + KCyO + H_2O$. Mit alkoholischem Kali erhält man Aethyldisulfid, CO_2, NH_3, aber kein Rhodankalium (Löwig, *P.* 67, 101). Setzt sich beim Digeriren mit alkoholischem Schwefelkalium um in Rhodankalium und Schwefeläthyl (Löwig). $2C_2H_5SCN + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2KCNS$. — Beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak auf 100° werden Aethyldisulfid, $CN.NH_2$, Harnstoff, Oxalsäure und schwarze Produkte gebildet (Kremer, *J.* 1858, 401; Jeanjean, *J.* 1862, 364). — Verbindet sich mit trocknem Schwefelwasserstoff zu Thiocarbaminsäureäther (Jeanjean, *J.* 1866, 501). Die Vereinigung erfolgt sehr leicht bei 100° (Conrad, Salomon, *J. pr.* [2] 10, 29). — Beim Erhitzen mit Triäthylphosphin auf 100° wird viel des Sulfides $P(C_2H_5)_3S$ gebildet und daneben Tetraäthylphosphoniumsalz und stickstoffhaltige Körper (Hofmann, *A. Spl.* 1, 53). — Beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 105° entstehen Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$ und andere Körper (Dehn, *A. Spl.* 4, 107).

Verbindungen mit Haloïdsäuren (Henry, *J.* 1868, 652). $C_2H_5SCN.2HBr$. — $C_2H_5SCN.HJ$ (?) (vrgl. Glutz, *A.* 153, 312). Behandelt man Rhodanäthyl mit Jodphosphor und Wasser, so bilden sich Mercaptan, CO_2, NH_3, Dithiokohlensäureäther $CO(SC_2H_5)_2$ und eine jodhaltige, in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Verbindung $C_2H_5SH.HJ$ (?) (Glutz).

Chloräthylrhodanid $C_3H_4ClNS = CH_2Cl.CH_2.SCN$. *Darstellung.* Beim Kochen von (100 Thln.) Aethylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2Br$ mit (66 Thln.) KCNS und (250 g) Alkohol (von 98%) (James, *J. pr.* [2] 20, 352). — Unangenehm riechendes Oel. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 202—203°. Zersetzt sich bei 210°. Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloräthylsulfonsäure $CH_2Cl.CH_2(SO_3H)$ oxydirt.

Normalpropylrhodanid $C_3H_7.SCN$. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 163° (Schmitt, *Z.* 1870, 576).

Isopropylrhodanid $C_3H_7.SCN$. Siedep.: 149—151°; spec. Gew. = 0,963 bei 20° (Henry, *B.* 2, 496). Siedep.: 152—153° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,989 bei 0°; = 0,974 bei 15° (Gerlich, *A.* 178, 83).

Isoamylrhodanid $C_5H_{11}.SCN$. Siedep.: 197° (MEDLOCK, *A.* 69, 222); spec. Gew. = 0,905 bei 20° (HENRY, *J.* 1847/48, 700). — $C_5H_{11}.S.CN.2HBr$ (L. HENRY, *J.* 1868, 652).

Hexylrhodanid $C_6H_{13}.SCN$. 1) Aus KCyS und Hexylchlorid (aus Petroleumhexan). Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 0,922 bei 12° (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 526). — 2) Sekundärhexylrhodanid. Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206—207,5° (UPPENKAMP, *B.* 8, 55).

Sekundäroktylrhodanid $C_8H_{17}.SCN$. *Bildung.* Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und KCNS. — Siedep.; 142° (JAHN, *B.* 8, 805).

Allylrhodanid $C_3H_5.SCN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bleiallylmercaptid $(C_3H_5.S)_2Pb$ mit einer ätherischen Chlorcyanlösung (BILLETER, *B.* 8, 464). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von (1 Thl.) Rhodanammonium in (2,5—3 Thln.) Alkohol (von 80—90%) mit Bromallyl, lässt in der Kälte (bei 0°) stehen und fällt mit Wasser (GERLICH, *A.* 178, 85). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; 1,056 bei 15° (G.). Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Kochen, in das isomere Allylsenföl über. — Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCyS und Allylmercaptan $C_3H_5.SH$; mit Natriumamalgam entstehen Na_2S und Isocyanallyl $C_3H_5.NC$ (B.). — Wird von Zink und Salzsäure, in der Kälte, in Allylmercaptan und Blausäure gespalten; giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Rhodankalium; verbindet sich nicht mit NH_3 (G.).

Allyltrirhodanid $C_3H_5(CNS)_3$. *Darstellung.* Aus Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 2, 637). — Kleine Nadeln. Geruchlos. Schmelzp.: 126°. Verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Löslich in 400 Thln. starken Alkohols bei 13°.

Propargylrhodanid $C_3H_3.SCy$. *Bildung.* Aus Propargylbromid und KCyS (HENRY. *B.* 6, 729). — Senfölartig riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich total beim Destilliren.

Methylenrhodanid $CH_2(SCN)_2$. *Darstellung.* Aus CH_2J_2 und alkoholischem Rhodankalium (LERMONTOW, *B.* 7, 1282). — Prismen, Nadeln oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 102°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$ oxydirt.

Aethylenrhodanid $C_2H_4(SCN)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem Rhodankalium (SONNENSCHEIN, *J.* 1855, 609; BUFF, *A.* 100, 229). Zur Darstellung ist es viel vortheilhafter Aethylenbromid zu benutzen (GLUTZ, *A.* 153, 313). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90°. Der Dampf reizt zu Thränen und bewirkt heftiges Niesen. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird von Salpetersäure zu Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ oxydirt. — Beim Behandeln mit HJ oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Rhodanäthylsulfinsalze; mit Natriumdisulfit entstehen 2 Säuren $CNH_7S_3O_{10}$ und $C_4H_{14}S_9O_{12}$ (GLUTZ). — Triäthylphosphin wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4(CyS)_2 + 4P(C_2H_5)_3 = 2P(C_2H_5)_3S + C_2H_4.[P.(C_2H_5)_3]_2.Cy_2$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 55).

Rhodanäthylsulfinsalze $C_3H_6NS_2R = CyS.CH_2.CH_2.SH_2R$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rhodanäthylen mit HJ oder mit Sn und HCl (GLUTZ, *A.* 153, 313). $C_2H_4(SCN)_2 + H_2 + HCl = C_3H_6NS_2.Cl + HCN$. Die freie Base existirt nicht. Behandelt man das Chlorid oder Jodid mit Silberoxyd, so nimmt die Lösung eine saure Reaktion an.

Chlorid $C_3H_6NS_2.Cl$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Rhodanäthylen mit conc. Salzsäure. Für die Darstellung des Chlorids ist es besser, Rhodanäthylen mit Zinn und conc. Salzsäure 1 Stunde lang zu kochen, wo beim Erkalten das Zinnchlorürdoppelsalz auskrystallisirt. Das freie Chlorid krystallisirt aus Alkohol in feinen Schüppchen. — $2C_3H_6NS_2.Cl + SnCl_2$. Dünne Prismen. Schwer löslich. — $C_3H_6NS_2J$. Zollange, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb 100° unter Zersetzung. Verbindet sich mit NH_3 zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, aus welcher Säuren wieder das Jodid $C_3H_6NS_2.J$ abscheiden. — $C_3H_6NS_2.NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $C_3H_6NS_2.SCN$. Schwer lösliche, dünne Lamellen.

Säuren $CH_7S_3NO_{10}$ (?) und $C_4H_{14}S_9O_{12}$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Rhodanäthylen mit einer sehr conc. Lösung von Natriumdisulfit tritt eine lebhafte Reaktion ein und es scheidet sich beim Erkalten das Salz $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ ab. Aus dem Filtrat fällt man durch Alkohol den Rest des Salzes $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ und concentrirt dann die abgegossene Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Das jetzt ausgeschiedene Salz $C_4H_{10}S_9O_{12}.Na_4$ wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (GLUTZ, *A.* 153, 321).

$Na_3.CH_4NS_3O_{10} = Na_3.CH_2NS_3O_9 + H_2O = NH_2.C(SO_3Na)_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich im trocknen Zustande über 140°. Die wässrige Lösung zerfällt bei anhaltendem Kochen unter Bildung von Na_2SO_4.

Concentr. Salzsäure entwickelt daraus erst bei 100° schweflige Säure. — $(CH_4NS_3O_{10})_2Ba_3$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Kommt der Säure die Formel $CH_5NS_3O_9$ zu, so erklärt sich ihre Bildung: $CH_2(SCN)$. $CH_2(SCN) + 3HSO_3K = CH_3.CH_2(SCN) + NH_2.C(SO_3K)_3 + S$.

$Na_4.C_4H_{10}S_9O_{12}$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Fängt bei 90° an sich zu zersetzen. Giebt mit Baryt-, Blei- und Kalklösungen keinen Niederschlag; mit $AgNO_3$ entsteht ein weifser, flockiger Niederschlag. — [Vielleicht entspricht das Salz der Formel $Na_2.C_2H_4S_4O_6$, und dann erklärt sich seine Bildung aus der Gleichung: $C_2H_4(CNS) + 2NaHSO_3 = C_2H_4(S.SO_3Na)_2 + 2HCN$].

Thiocarbimidäther, Senföle R.NCS. Eine mit Rhodanwasserstoff CN.SH isomere Säure HN.CS ist nicht bekannt. Ebenso wenig kennt man den Rhodaniden isomere Salze MéN.CS. Dafür existirt aber eine Reihe von geschwefelten Aethern (Senföle), welche sich zu den Rhodanäthern ebenso verhalten, wie die Carbimidäther (von WÜRTZ) R.NCO zu den Cyansäureäthern (von CLOËZ) CN.OR. Die Senföle bilden sich bei der Einwirkung von Thiocarbonylchlorid $CS.Cl_2$ auf primäre Amine (RATHKE, *A.* 167, 218) oder aus monoalkylirten Thiocarbaminsäuren NH(R).CS.SH, und zwar durch Behandeln der Salze dieser Säuren mit Jod oder durch Destillation der Quecksilbersalze (HOFMANN, *B.* 1, 171; 2, 452). Alkylirte Thiocarbaminsäuresalze der Alkylamine erhält man leicht durch Zusammenbringen von primären Alkoholbasen mit CS_2 und Alkohol (HOFMANN) oder besser mit wasserfreiem, im Kältegemisch befindlichem Aether (RUDNEW, *Ж.* 10, 188). $2C_2H_5.NH_2 + CS_2 = NH(C_2H_5).CS.S.N(C_2H_5)H_3$. Versetzt man die Lösung eines solchen Salzes mit Sublimat, so fällt das entsprechende Quecksilbersalz nieder:

$2NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + HgCl_2 = 2N(C_2H_5)H_3Cl + [NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg$. Das Quecksilbersalz zerfällt bei der Destillation oder auch beim Kochen mit Wasser in ein Senföl, H_2S und HgS. $[NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg = 2C_2H_5.NCS + HgS + H_2S$. Für die Darstellung von Senfölen ist es nicht nöthig, das Quecksilbersalz rein darzustellen. Man behandelt die primäre Alkoholbase mit Alkohol und CS_2, verdunstet zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Sublimat. Man wendet genau 1 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Mol. der Base an. Die Hälfte der Letzteren bleibt dann im Rückstande. Ueberschüssiger Sublimat zerstört viel Senföl (HOFMANN, *B.* 7, 511). (Da nur primäre Alkoholbasen in Thiocarbaminsäuresalze und Senföle umgewandelt werden können, so giebt die Senfölbildung eine sehr empfindliche Reaktion ab, um die Gegenwart von primären Basen nachzuweisen) (HOFMANN, *B.* 8, 106). — Eine zweite und bequemere Darstellungsweise der Senföle besteht im Versetzen einer alkoholischen Lösung von alkylirten Thiocarbaminsäuresalzen der Alkylamine mit Jod (HOFMANN). $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = C_2H_5N.CS + N(C_2H_5)H_2.HJ + HJ + S$.

Die Ausbeute an Senföl entspricht aber durchaus nicht dieser Gleichung, weil der frei werdende Jodwasserstoff sekundäre Reaktionen veranlasst: $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 2HJ = CS_2 + 2N(C_2H_5)H_2.HJ$. Auch das Jod bewirkt Nebenreaktionen: $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = 2HJ + CS(NH.C_2H_5)_2$ (Diäthylthioharnstoff) + S. Die Totalausbeute an Senföl entspricht ziemlich genau der Gleichung: $5NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 6J = 2C_2H_5.NCS + 2CS_2 + 6N(C_2H_5)H_2.HJ + CS(NH.C_2H_5)_2 + 3S$ (RUDNEW, *Ж.* 10, 188). — Rhodanmethyl wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 180—185° theilweise in Methylsenföl um (HOFMANN, *B.* 13, 1350). — Die Senföle sind stechend riechende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche auf der Haut Blasen ziehen. Ihre Isomerie mit den Rhodanäthern (s. S. 698) ergiebt sich aus folgenden Reaktionen (HOFMANN, *B.* 1, 176):

1) Durch Oxydationsmittel (HNO_3) wird aller Schwefel als Schwefelsäure ausgeschieden, während das Alkoholradikal als Alkylamin austritt. $C_2H_5.NCS + O_4 + 2H_2O = H_2SO_4 + CO_2 + C_2H_5.NH_2$.

2) Nascirender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) bewirkt Spaltung in Alkylamin und Thioformaldehyd. $C_2H_5.NCS + H_4 = C_2H_5.NH_2 + CH_2S$. Zugleich erfolgt aber eine Nebenreaktion: $C_2H_5.NCS + 6H = C_2H_5N(CH_3)H + H_2S$.

3) Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 100° werden H_2S, CO_2 und Alkylamin gebildet. $C_2H_5.NCS + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS + H_2O = C_2H_5NH_2 + CO_2 + H_2S$.

4) Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein und bewirkt Spaltung in Alkylamin und Kohlenoxysulfid. $C_2H_5.NCS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS$.

5) Die Senföle verbinden sich direkt mit Alkoholen (beim Erhitzen im Rohr auf 110°) zu alkylirten Thiocarbaminsäureäthern (HOFMANN, *B.* 2, 117). $C_2H_5NCS + C_2H_5.OH. = N(C_2H_5)H.CS.OC_2H_5$. —

6) Mit Mercaptanen entstehen unter denselben Umständen die analogen, völlig geschwefelten Carbaminsäureäther. $C_2H_5NCS + C_2H_5.SH = N(C_2H_5)H.CS_2.C_2H_5$.

7) Die Senföle verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff.

8) Die Senföle verbinden sich sehr leicht mit Ammoniak, Alkoholbasen, Triäthyl-

phosphin u. s. w. zu substituirten Thioharnstoffen. $C_2H_5.NCS + NH_3 = N(C_2H_5)H.CS.NH_2$; — $C_2H_5NCS + N(C_2H_5)H_2 = CS(N.C_2H_5.H)_2$....

9) Die Senföle scheinen sich direkt mit **Alkalidisulfiten zu verbinden.** $C_2H_5.NCS + HKSO_3 = N(C_2H_5)H.CS.SO_3K$.

Methylsenföl $CH_3.NCS$. Stechend nach Meerrettig riechende **Krystalle.** Schmelzp.: 34°. Siedep.: 119° (HOFMANN, *B.* 1, 172).

Aethylsenföl $C_2H_5.NCS$. Flüssig. Siedep.: 134°. Riecht **stechend, zu Thränen** reizend. Erzeugt auf der Haut einen brennenden Schmerz (HOFMANN, *B.* 1, 26). Spec. Gew. = 1,0192 bei 0°, = 0,9972 bei 22°, = 0,8763 bei 133,2° (BUFF, *B.* 1, 206).

Aethylsenföloxyd $C_6H_{10}N_2S_2O = \begin{matrix} N(C_2H_5).CS \\ N(C_2H_5).CS \end{matrix} > O$ (?). *Bildung.* Aethylsenföl, in absolutem Aether gelöst, absorbirt Chlorgas und scheidet ein wenig beständiges Pulver $C_6H_{10}N_2S_2Cl_2$ (?) ab. Natronlauge entzieht dem Pulver alles Chlor und hinterlässt das Oxyd (SEILL, *B.* 6, 323). — Centimeterlange, sechsseitige Tafeln und Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht in Alkohol. Scheidet aus Schwefelammonium sofort Schwefel aus, erzeugt dabei aber keinen Aethylharnstoff.

Aethylsenföl und Aldehydammoniak $C_{14}H_{31}N_5S_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Aethylsenföl mit (2 Mol.) Aldehydammoniak und Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* 9, 573). $2C_2H_5NCS + 4C_2H_4O.NH_3 = C_{14}H_{31}N_5S_2O_2 + NH_3 + 2H_2O$. — Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCS_2$ und in heißem Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder verdünnten Säuren unter Abgabe von Aldehyd, NH_3, Aethylamin u. s. w.

Normalbutylsenföl $C_4H_9.NCS$. Flüssig. Siedep.: 167° (HOFMANN, *B.* 7, 512).

Isobutylsenföl $C_4H_9.NCS$. Flüssig. Siedep.: 162°; spec. Gew. = 0,9638 bei 14°.

Sekundärbutylsenföl $(C_2H_5.CH_3).CH.NCS$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oele des Krautes von Cochlearia officinalis (Löffelkraut) (HOFMANN, *B.* 2, 102). — *Darstellung.* Aus dem Butylamin $C_4H_9.NH_2$ des sekundären Butylalkohols (HOFMANN, *B.* 7, 512). — Flüssig. Siedep.: 159,5°; spec. Gew. = 0,944 bei 12°.

Tertiärbutylsenföl $(CH_3)_3.C.N.CS$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei + 10,5°. Siedep.: 140° bei 770,3 mm. Spec. Gew. = 0,9187 bei 15°, = 0,9003 bei 34°. Riecht angenehm aromatisch (RUDNEW, *Ж.* 11, 179).

Isoamylsenföl $C_5H_{11}.NCS$. Flüssig. Siedep.: 183—184° (HOFMANN, *B.* 1, 173). Spec. Gew. = 0,9575 bei 0°, = 0,9419 bei 17°, = 0,7875 bei 182° (BUFF, *B.* 1, 206).

Tertiäramylsenföl $(CH_3)_2.C(C_2H_5).NCS$. Flüssig. Siedep.: 166° bei 770 mm. Riecht aromatisch (RUDNEW, *Ж.* 11, 180).

Sekundärhexylsenföl $C_6H_{13}.NCS$. *Darstellung.* Aus secundärem Hexyljodür (aus Mannit) (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). — Flüssig. Siedep.: 197—198°. Spec. Gew. = 0,9235.

Sekundäroktylsenföl $C_8H_{17}.NCS$. *Darstellung.* Aus secundärem Octyljodür (aus Ricinusöl) (JAHN, *B.* 8, 804). — Flüssig. Siedep.: 234°.

Allylsenföl $C_3H_5.NCS$. *Vorkommen.* Als Glukosid (myronsaures Kalium) im Samen des schwarzen Senfes (Sinapis nigra), im Sareptasenf (Sinapis juncea, MAYER) (südliches Russland). — *Bildung.* Rührt man Senfsamen mit Wasser an, so löst sich myronsaures Kalium auf, und dieses wird durch einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des Senfsamens (Myrosin) in Gährung versetzt (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 257). $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_3H_5.NCS + C_6H_{12}O_6$ (Glukose) $+ KH.SO_4$. (Der schwarze Senfsamen enthält nur wenig Myrosin, deshalb setzt man, um die Gährung vollständig zu machen, weißen Senfsamen hinzu). Lässt man die Gährung bei 0° vor sich gehen, so bildet sich neben Senföl etwas von dem isomeren Rhodanallyl (E. SCHMIDT, *B.* 10, 187). — Beim Behandeln von Schwefelallyl (Knoblauchöl) mit Rhodankalium (WERTHEIM, *A.* 55, 297). Bei der Destillation von Jodallyl mit Rhodankalium (ZININ, *A.* 95, 128; BERTHELOT, LUCA, *A.* 97, 126), insofern zunächst Rhodanallyl entsteht und dieses sich bei der Destillation in Allylsenföl umsetzt (BILLETER, *B.* 8, 464; GERLICH, *A.* 178, 89). — *Darstellung.* Man weicht den durch Pressen von fettem Oel befreiten Samen des schwarzen Senfes mit 3—6 Thln. Wasser ein, giebt den wässrigen Auszug von weißem Senfsamen hinzu, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das Senföl ab. Ausbeute von 100 Thln. Senfsamen etwa 0,7 Thle.

Flüssig. Siedep.: 150,7° (cor.); spec. Gew. = 1,0282 bei 0°, = 1,0173 bei 10,1° (KOPP, *A.* 98, 375). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bleibt Senföl längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verliert es Schwefel und geht in Cyanallyl über. — Setzt sich beim Erhitzen mit Schwefelkalium im Rohr um in Rhodankalium und Knoblauchöl (Schwefelallyl) (WERTHEIM). — Zerfällt mit Zink und Salzsäure in Allylamin, H_2S und CO_2 (OESER, *A.* 134, 8). — Beim Erhitzen mit Kupfer oder Silber

auf 100—140° entsteht Isocyanallyl $C_3H_5.NC$ (?) (BULK, *A.* 139, 63). — Verbindet sich mit gasförmigem Bromwasserstoff und HJ, aber nicht mit HCl (HENRY, *Bl.* 7, 87). — Senföl verbindet sich direkt mit Aminen, Alkohol, KHS, $KHSO_3$. — Senföl und Zinkäthyl: GRABOWSKI, *A.* 138, 173.

Senfölsilbersulfat $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von myronsaurem Kalium mit Silbernitrat. $KC_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + HNO_3 + KNO_3$ (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 267). — Weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Schwärzt sich am Lichte. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ag_2S, Ag_2SO_4, Senföl und Allylcyanid (?). Durch HCl wird AgCl gefällt, aber kein freies Senföl abgeschieden. Mit Hg wird Silber gefällt und wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz gebildet. Mit H_2S entsteht Allylcyanid: $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + H_2S = C_3H_5.CN + Ag_2S + H_2SO_4 + S$.

Senföl und Aldehyde. 1) $C_{16}H_{31}N_5S_2O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (2 Mol.) **Aldehydammoniak** und (1 Mol.) Allylsenföl mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* 9, 571). $4C_2H_4O.NH_3 + 2C_3H_5.SCN = C_{16}H_{31}N_5S_2O_5 + NH_3 + 2H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Giebt mit Salzsäuregas ein unbeständiges Additionsprodukt. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von NH_3, Allylamin und Aldehyd. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Spaltung in Aldehyd, NH_3 und Thiosinnamin $NH_2.CS.N(C_3H_5)H$ ein.

2) **Furfuramidsenföl** $C_{15}H_{12}N_2O_3.C_3H_5NCS$. *Darstellung.* Man erhitzt äquivalente Mengen von Allylsenföl und Furfuramid mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Nadeln. Schmelzp. 118°. Zersetzt sich bei 135°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Senfölsulfonsäure $C_4H_7NS_2O_3 = NH(C_3H_5)CS.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz $C_4H_6NS_2O_3.K$ beim Kochen von Senföl mit einer conc. Lösung von Kaliumdisulfit. $C_3H_5NCS + KHSO_3 = C_4H_6NS_2O_3.K$ (BÖHLER, *A.* 154, 59). Das Salz krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. — Das Silber- und Bleisalz zersetzen sich rasch unter Bildung von Schwefelmetall.

Chlorallylsenföl $C_3H_4Cl.NCS$. *Bildung.* Aus (α?) Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und alkoholischem KCyS (HENRY, *B.* 5, 188). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,27 bei 12°.

Bromallylsenföl $C_3H_4BrN.CS$. *Bildung.* Aus (α?) Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 5, 188). — Siedep.: gegen 200°.

Crotonylsenföl $C_4H_7.NCS$. *Bildung.* Aus Crotonylamin $C_4H_7.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von Isobutylenbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100°) (HOFMANN, *B.* 7, 516). — Siedep.: 179°.

Angelylsenföl $C_5H_9.NCS$. Aus Angelylamin $C_5H_9.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von gewöhnlichem Amylenbromid mit Ammoniak) (HOFMANN, *B.* 8, 106; 12, 991). — Siedep.: 190°.

Oenanthylensenföl $C_7H_{14}.NCS$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Oenanthodithiureïd (aus Oenanthol und CS_2) mit überschüssiger Salzsäure $(NH_2.CS.NH)_2.C_7H_{14} + 2HCl = C_7H_4(NCS)_2 + 2NH_4Cl$ (SCHIFF, *B.* 11, 833). — Höchst widrig riechendes, dickes Oel. Verbindet sich mit NH_3 zu Oenanthodithiureïd.

Dithiocyansäure $(CNSH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Persulfocyanwasserstoff mit Kali (FLEISCHER, *A.* 179, 204). $C_2N_2H_2S_3 + 2KHO = (KCNS)_2 + S + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man übergießt je 50 g Persulfocyanwasserstoff mit der conc. erkalteten Lösung von 38 g KOH in Wasser, reibt durcheinander und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit viel absol. Alkohol, wodurch 2 Flüssigkeitsschichten entstehen. Die untere Schicht wird abgehoben und über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. — Die freie Säure wird aus dem Kaliumsalz durch H_2SO_4 als eine gelbe, weiche Masse gefällt, die allmählich erhärtet. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heißem und scheidet sich daraus beim Abkühlen in kleinen Kügelchen ab. Die Säure löst sich in Alkohol und Alkalien. Die kalt bereiteten Lösungen der Säure in Wasser und Alkohol zeigen keine Rhodanreaktion, dieselbe tritt aber sofort beim Erhitzen ein. — Ein Ammoniaksalz scheint nicht zu existiren. Beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über Schwefelsäure hinterbleibt die freie Säure. Mischt man das Kaliumsalz mit NH_4Cl, so scheidet sich, beim Verdunsten in der Kälte, KCl aus und dann Rhodanammonium.

$(KCNS)_2 + H_2O$. Gelbe, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt alkalisch. Geht, in Wasser gelöst, allmählich in Rhodankalium über; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Wasser, und sofort beim Schmelzen des Salzes. — $Ba(C_2N_2S_2) + 2H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Pb(C_2N_2S_2)$. Citronengelber, pulvriger Nieder-

schlag. — Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine dunkelbraunrothe Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid schwach rosenroth wird, indem gleichzeitig ein gelber Niederschlag auftritt. — $Cu(C_2N_2S_2)$. Braunrothes Pulver. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. — $(Ag.CNS)_2$. Dunkelgrünes Pulver; — $Ag.K(C_2N_2S_2)$. Blassgelber Niederschlag; wird beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Aethyläther $(C_2H_5.CNS)_2$. *Bildung.* Aus dem entwässerten Kaliumsalz und Bromäthyl bei 100°. — Dickliche, rothbraune Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Aethyldisulfid $(C_2H_5)_2S_2$.

Thiocyanursäure $(CNSH)_3$.

Der **Methyläther** $(CN_3.SCN)_3$ dieser Säure entsteht, neben **Methylsenföl**, bei mehrstündigem Erhitzen von Rhodanmethyl auf 180° (HOFMANN, *B.* 13, 1351). — Derselbe krystallisirt und sublimirt unter geringer Zersetzung. Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren, löslich in heifsem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr in Cyanursäure und Methylmercaptan.

Schwefelcyan.

1. **Cyansulfid** $(CN)_2S$. *Bildung.* Aus Jodcyan und Rhodansilber. $AgSCN + JCN = AgJ + (CN)_2S$ (LINNEMANN, *A.* 120, 36); aus Chlorschwefel Cl_2S und Cyanquecksilber (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 39, 117). — *Darstellung.* Man übergiefst Rhodansilber mit einer ätherischen Jodcyanlösung, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit CS_2 aus (LINNEMANN). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 60°. Sublimirt schon bei 30—40°. Riecht wie Jodcyan. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure; wird von conc. Salzsäure sehr leicht zersetzt. Scheidet aus KJ Jod aus und entwickelt aus KCy Blausäure. Setzt sich mit alkoholischem Kali um in Kaliumcyanat und -rhodanid. $Cy_2S + 2KHO = KCyS + KCyO + H_2O$. — Zerfällt mit nascirendem Wasserstoff, und ebenso durch H_2S oder K_2S, in Blausäure und Rhodanwasserstoff.

Verbindung mit Ammoniak $Cy_2S.2NH_3$. *Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Cyansulfid (LINNEMANN). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt unzersetzt bei 94°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich, in Wasser gelöst, sehr bald. Wird von H_2S nicht verändert. Geht bei längerem Schmelzen in einen gelben Körper über.

2. **Cyandisulfid** (?) Cy_2S_2. *Bildung.* Beim Behandeln von Cyansilber mit einer Lösung von Chlorschwefel in CS_2 erhielt SCHNEIDER (*J.* 1868, 312) farblose Krystallblätter von Cyandisulfid (oder Monosulfid), die sich bald gelb färbten. Die gelb gewordene Masse entwickelte bei 25—30° Cyansulfid Cy_2S und hinterliefs ein geruchloses, orangefarbiges Krystallpulver (Cyantrisulfid Cy_2S_3 ?).

3. **Thionylcyanid** $SO.Cy_2$. *Bildung.* Thionylchlorid $SOCl_2$ wirkt heftig auf Cyansilber ein. Man zieht das Produkt mit Aether aus (GAUHE, *A.* 143, 264). — Lange Nadeln. Spec. Gew. = 1,44 bei 18°. Schmilzt bei 70° und sublimirt in Blättchen. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Blausäure und schweflige Säure.

4. **Pseudoschwefelcyan** $C_3N_3HS_3 = (SH).Cy_3{<}{S \atop S}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff durch Salpetersäure (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271) oder Chlor (LIEBIG, *P.* 15, 545). $3CyHS + Cl_2 = Cy_3HS_3 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man leitet Chlorgas durch wässrige Rhodankaliumlösung. — Man löst 1 Thl. KCNS in 3 Thln. Wasser, giebt $2-2^1/_2$ Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) hinzu, giefst vom Salpeter ab und erwärmt gelinde. Dem ausgefällten Pseudoschwefelcyan ist Persulfocyansäure beigemengt, welche sich nur durch anhaltendes Auskochen mit Wasser ausziehen lässt (JAMIESON, *A.* 59, 339). Den beigemengten Schwefel entfernt man durch CS_2; das Präparat hält dann noch etwas Kali (LINNEMANN, *A.* 120, 42). Zur völligen Reinigung löst man es in conc. Schwefelsäure, fällt mit Wasser und kocht den getrockneten Niederschlag mit absol. Alkohol aus (VÖLCKEL, *A.* 89, 126). — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und in verdünnter Kalilauge. Liefert bei längerem Kochen mit Kalilauge Rhodankalium. — Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Kaliumcyanat und Rhodankalium (PONOMAREW, *Ж.* 8, 211). Beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak, im Rohr auf 100°, entstehen Schwefelammonium und Thioammelin $C_3H_5N_5S$; erhitzt man auf 160°, so werden Rhodanwasserstoffmelamin und Rhodanammonium gebildet (P.). — Beim Erhitzen für sich entwickelt Pseudoschwefelcyan Schwefel und CS_2 und hinterlässt Mellon. — Beim Behandeln mit PCl_5 treten Cyanurchlorid Cy_3Cl_3, PCl_3, $PSCl_3$, HCl und

Chlorschwefel auf (P.). $Cy_3HS_3 + 3PCl_5 = Cy_3Cl_3 + HCl + 2SCl + PSCl_3 + 2PCl_3$. — Geht beim Behandeln mit Kaliumsulfhydrat in thiomelanurensaures Kalium über. — Wird von Jodphosphor und Wasser oder von dem Gemenge von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen; mit conc. HCl, im Rohr auf 130—140° erhitzt, zerfällt es in H_2S, Schwefel und Cyanursäure (GLUTZ, *A.* 154, 48). $Cy_3HS_3 + 3H_2O = Cy_3H_3O_3 + H_2S + H_2S_2$. Die Lösung des Pseudoschwefelcyans in verdünnte Kalilauge giebt mit Essigsäure und Bleizucker einen gelbbraunen Niederschlag $Cy_3S_3.Pb(OH)$ (?) (VÖLCKEL).

5. **Persulfocyansäure** $C_2N_2H_2S_3 = \left\{\begin{matrix}CS.NH \\ NH.CS\end{matrix}\right\rangle S$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von conc. Säuren auf Rhodanwasserstoff (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271; LIEBIG, *A.* 10, 8). $3KCNS + 3HCl = C_2N_2H_2S_3 + HCN + 3KCl$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, wässrige Lösung von Rhodankalium mit dem 6—8fachen Volum conc. Salzsäure (VÖLCKEL, *A.* 43, 76), lässt 2 Tage in der Kälte stehen, kocht dann mit Wasser, bis aller Blausäuregeruch verschwunden, und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Er wird dann in starkem Ammoniak gelöst, die Lösung mit dem 15—20fachen Volum Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit heifser, verdünnter Salzsäure gefällt (GLUTZ, *A.* 154, 40; vrgl. HERMES, *Z.* 1866, 417). — Goldglänzende, dünne Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leichter löslich in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Reagirt sauer. Geht beim Auflösen in kalter Kalilauge in Dithiocyansäure $C_2H_2N_2S_2$ über; beim Kochen mit Kali geht Letztere in Rhodanwasserstoffsäure über. — Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure zum Theil in NH_3, H_2S, CO_2 und Schwefel. — Wird von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, Jodphosphor und Wasser) in Thioharnstoff und CS_2 gespalten. $C_2H_2N_2S_3 + H_2 = CS(NH_2)_2 + CS_2$ (GLUTZ). — Beim Erhitzen mit Anilin wird Thiophenylbiuret $C_2H_4(C_6H_5)N_3S_2$ gebildet. — Die wässrige Lösung der Persulfocyansäure giebt mit Metallsalzen (Lösungen von Cu-, Pb-, Ag-, Sn..) gefärbte Niederschläge.

$Pb(C_2N_2S_3)$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren (VÖLCKEL). — $Ag_2.C_2N_2S_3$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ (ATKINSON, *Soc.* 32, 254). Verhalten gegen Wasser: ATKINSON, *Soc.* 37, 226.

Acetylpersulfocyansäure $C_4H_4N_2S_3O = C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (3 Thln.) trocknem Rhodanammonium mit (2 Thln.) Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf höchstens 80° (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 902); beim Kochen von Persulfocyansäure mit Essigsäureanhydrid (CLERMONT, *Bl.* 25, 525). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,08 Thle. und bei 100° 0,41 Thle. Substanz (CL.) Leichter löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge. Leicht und unzersetzt löslich in verdünntem Ammoniak, wird von festen Alkalien rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120° entstehen Ammoniumacetat, $(NH_4)_2S$ und Rhodanammonium. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder mit Essigsäure und Eisenfeile wird Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ gebildet. — $[(C_4H_4N_2OS_3)_2Cu]_2 + CuO$. Olivengrüner Niederschlag, der bald roth wird.

6. **Thioammelin** $C_3H_5N_5S$. *Bildung.* Bei 3stündigen Erhitzen von je 6—7 g Pseudoschwefelcyan mit 40 ccm conc., wässrigem Ammoniak auf 100° (PONOMAREW, *Ж.* 8, 217). $C_3N_3HS_3 + 4NH_3 = C_3H_5N_5S + (NH_4)_2S_2$. Den Röhreninhalt kocht man mit Wasser, bis alles Schwefelammonium verjagt ist, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Der ausgeschiedene Körper wird mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. — Fällt aus concentrirten Lösungen amorph aus; aus verdünnteren scheidet es sich in Krystallkörnern ab. Wenig löslich in kaltem Wasser; 1 Thl. löst sich in 145 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Aetzkali in NH_3, Kaliumcyanat und Rhodankalium. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 200° entstehen Melamin $C_3H_6N_6$ und Schwefelammonium. $C_3H_5N_5S + 3NH_3 = C_3H_6N_6 + (NH_4)_2S$. — Conc. Salpetersäure erzeugt schon in der Kälte Ammelin $C_3H_5N_5O$; dieselbe Zerlegung bewirkt Natronlauge nach längerem Kochen. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° treten H_2S, NH_3 und Cyanursäure auf. $C_3H_5N_5S + 2H_2O + 2HCl = C_3N_3H_3O_3 + 2NH_4Cl + H_2S$.

Eine ammoniakalische Silberlösung giebt mit überschüssiger, ammoniakalischer Thiammelinlösung einen flockigen Niederschlag $C_3H_4N_5S.Ag$. Bei überschüssiger Silberlösung entsteht ein pulvriger Niederschlag $C_3H_3N_5S.Ag_2$ (P.).

7. **Thiomelanurensäure** $C_3H_4N_4S_2 = (NH_2)Cy_3(HS)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pseudoschwefelcyan mit Kaliumsulfhydrat (JAMIESON, *A.* 59, 339). $2C_3HN_3S_3 + 2H_2O = C_3H_4N_4S_2 + CO_2 + 2CNSH + S_2$. — Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit wässrigem Ammoniak auf 100°, neben Thioammelin (PONOMAREW, *Ж.* 8, 222). — *Darstellung.* Man erwärmt Pseudoschwefelcyan mit gesättigtem Ammoniumsulfhydrat, so lange noch H_2S entweicht, dann filtrirt man vom ausgeschiedenen

Schwefel ab und concentrirt das Filtrat. Erst scheidet sich ein Krystallpulver ab, dann kleine Nadeln von Thiomelanurensäure. Letztere führt man durch Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ in das Baryumsalz über und zerlegt das Baryumsalz mit Essigsäure (PONOMAREW).

Kleine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 367 Thln. kochenden Wassers (P.). Viel leichter löslich in Rhodanammoniumlösung. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer; einbasische Säure, zerlegt Carbonate. Geht beim Erhitzen mit Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3) in Cyanursäure über. $(NH_2)Cy_3(HS)_2 + 3H_2O = Cy_3(OH)_3 + NH_3 + 2H_2S$. — Beim Kochen mit Natronlauge wird Schwefelnatrium gebildet. — Geht bei längerem Erhitzen mit Ammoniak im Rohr in Melamin $C_3H_6N_6$ über. Entwickelt bei 140—150° Schwefelwasserstoff und hinterlässt bei stärkerem Erhitzen Mellon.

$Na.C_3H_3N_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln (J.). — $K.C_3H_3N_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Prismen; äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.). Hält $2H_2O$ (P.). — $Mg(C_3H_3N_4S_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser (J.). — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Trikline Krystalle (J). — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Tetragonale Tafeln (J.). — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln (J.). Hält $6H_2O$; monokline Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (J.). — Die übrigen Salze der schweren Metalle sind amorphe, unlösliche Niederschläge.

8. **Thioprussiamsäuren.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium über die Temperatur hinaus, bei der Thioharnstoff gebildet wird (CLAUS, *A.* 179, 148). Hierbei entsteht zunächst Dithiodiprussiamsäure und dann ein Gemenge von Monothiodiprussiamsäure und dem sauren Ammoniaksalz der Dithiotriprussiamsäure. Alle 3 Thioprussiamsäuren entwickeln bei 300—400° NH_3, CS_2, Schwefel und hinterlassen Melam. Kalte conc. Salzsäure führt sie in Melamin über; beim Erwärmen mit Salzsäure zerfallen sie in NH_3, H_2S und Cyanursäure.

Dithiodiprussiamsäure $C_6H_7N_9S_2 = (NH_2)_2.Cy_3.NH.Cy_3(HS)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Rhodanammonium in einer Schale, bis eine lebhaftere Dampfentwicklung erfolgt und sich ein brauner, dichter, kleinblasiger Schaum bildet. Man setzt dann das Schmelzen nur noch kurze Zeit fort, lässt erkalten und übergießt mit dem 2—3fachen Volum kalten Wassers. Die Hauptmasse (Rhodanammonium und Thioharnstoff) löst sich; den Rückstand kocht man mit viel Wasser, filtrirt und dampft ein. Die ausgeschiedene Säure wird mit wässrigem Alkohol gewaschen (um NH_4CyS zu entfernen) und in 400 Thln. kochenden Wassers gelöst. Das Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ist mehrere Male zu wiederholen.

Gelblichweißes Pulver, von undeutlich krystallinischer Struktur. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge (mit $AgNO_3$ — gelblichweißer Niederschlag; mit $CuSO_4$ — schmutziggrüner Niederschlag ...).

Monothiodiprussiamsäure $C_6H_8N_{10}S = (NH_2)_2.Cy_3.NH.Cy_3(NH_2)(HS)$. *Darstellung.* Man schmilzt Rhodanammonium in einer Schale auf offenem Feuer, bis die Entwicklung der Dämpfe, die nach dem Auftreten des dicken, braunen Schaumes längere Zeit stürmisch von statten geht, nachgelassen hat. Dann lässt man erkalten, wäscht mit kaltem Wasser und kocht den Rückstand wiederholt mit heißem Wasser aus. Aus den heiß bereiteten Auszügen scheidet sich beim Concentriren zunächst etwas Dithiodiprussiamsäure aus. Man filtrirt, verdampft zur Trockne, entzieht dem Rückstande durch kaltes Wasser Rhodanammonium und behandelt ihn dann mit Alkohol. Hierbei geht das dithiotriprussiamsaure Ammoniak in Lösung.

Im feuchten Zustande erscheint die Monothiodiprussiamsäure als eine gallertartige oder flockige Masse; nach dem Trocknen ist sie ein grauweißes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (wie Rhodanwasserstoff). Eine concentrirte, heißgesättigte Lösung der Säure giebt mit Bleizucker eine Fällung, die sich auf Zusatz von etwas Wasser beim Kochen leicht löst. (Unterschied von Rhodanwasserstoff.)

Dithiotriprussiamsaures Ammoniak $C_9H_{13}N_{15}S_2 = (NH_2)_2.Cy_3.NH.Cy_3(NH_2)NH.Cy_3(HS)(SNH_4)$. Krystallpulver (aus Wasser); kleine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer; sie giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung und mit Bleizucker, in concentrirter Lösung, einen in heißem Wasser vollkommen löslichen Niederschlag. Entwickelt mit Kalilauge, schon in der Kälte, Ammoniak. Die freie Säure ist noch nicht rein erhalten worden.

9. **Chrysean** $C_4H_5N_3S_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine concentrirte, wässrige Cyankaliumlösung. $4KCN + 5H_2S = C_4H_5N_3S_2 + 2K_2S + NH_4.HS$. — Die ausgeschiedenen gelben Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem

Wasser umkrystallisirt (WALLACH, *B.* 7, 902). — Goldglänzende, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Reagirt neutral; verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Fichtenholz, in die salz- oder schwefelsaure Lösung getaucht, färbt sich sofort roth. Die wässrige Lösung des Chryseans giebt mit Eisenchlorid beim Erwärmen eine schwarze Fällung; mit $AgNO_3$ einen hochrothen, sich schnell schwärzenden Niederschlag. — Zerfällt beim Digeriren mit Wasser und HgO in H_2S und Blausäure. Salpetrige Säure erzeugt einen rothen, schwer löslichen Körper.

10. **Verbindung** $C_8H_{18}N_4S_4O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_3 auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 7, 474). — Feine weiße Nadeln.

11. **Verbindung** $C_5H_5Cl_6N_3S$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Chloralhydrat und Rhodanammonium werden zusammengeschmolzen und, sobald die Masse sich braun färbt, abgekühlt, mit kaltem Wasser gewaschen und das Unlösliche mit heißem Alkohol (von 90%) ausgezogen (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] 18, 430). $2C_2Cl_3HO + 2NH_4CNS = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 2H_2O$. — Lange, farblose Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 180°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure unter Bildung von NH_3 und Chloral. Die alkoholische Lösung röthet sich nicht mit Eisenchlorid. Durch Jod oder Metalloxyde wird der Substanz der Schwefel nicht entzogen.

Selencyanwasserstoff CNSeH. Die Selencyanmetalle entsprechen den Metallrhodanüren. Analog den letzteren entstehen sie durch Anlagern von Selen an Cyanmetalle (CROOKES, *A.* 78). — Die freie Säure lässt sich durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S darstellen. Sie ist sehr unbeständig und nur in wässriger Lösung bekannt. Letztere reagirt sehr sauer, löst Eisen und Zink, zerlegt Carbonate, lässt sich aber selbst im Vacuum nicht concentriren. Säuren scheiden sofort Selen aus. HCNSe = HCN + Se (Unterschied und Trennung des Selens vom Schwefel). Mit Eisenchlorid giebt Selencyankalium keine rothe Färbung, sondern es scheidet sich sofort Selen aus.

KCNSe. *Darstellung.* Frisch gefälltes Selen wird in Cyankalium gelöst, ein Gehalt an KCyO durch Kochen entfernt und das Selencyankalium durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (SCHIELLERUP, *A.* 109, 125). — Sehr zerfließliche Nadeln. Reagirt stark alkalisch. — Leitet man langsam Chlor in eine wässrige, ziemlich concentrirte Lösung von KCySe, so scheidet sich zunächst ein sehr unbeständiger, rother Körper ab, der aus wasserhaltigem Aether in rothen Krystallen, mit blauem Flächenschiller anschießt. Durch mehr Chlor geht der (chlorfreie) rothe Körper in ein gelbes Krystallpulver über (KYPKE, NEGER, *A.* 115, 207). — $Hg(SeCN)_2.HgCl_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen von KSeCy mit überschüssigem Sublimat (CROOKES). — Gelbliche Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Pb(CNSe)_2$. Citronengelbe Nadeln, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (CROOKES). — $2KCySe.Pt(CySe)_4$. *Darstellung.* Aus KCySe und Platinchlorid (CLARKE, *B.* 11, 1325). — Fast schwarze Schuppen, im durchfallenden Lichte granatroth. Spec. Gew. = 3,377 bei 10,2°. Löslich in Alkohol. — AgSeCy. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in NH_3 und in kalten, verdünnten Säuren (CROOKES). — KCySe.AuCySe (?). *Bildung.* Aus $AuCl_3$ und KCySe (CLARKE). — Sehr unbeständige, dunkelrothe Prismen.

Selencyanallyl (?) $C_3H_5.CySe$. *Bildung.* Aus Jodallyl und KCySe (SCHIELLERUP, *A.* 109, 125). — Höchst widrig riechendes Oel.

Selencyanmethylen $CH_2(SeCy)_2$. *Darstellung.* Aus CH_2J_2 und alkoholischem Selencyankalium (PROSKAUER, *B.* 7, 1281). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Färbt sich, durch Abscheidung von Selen, erst gelb, dann roth. Wird von Salpetersäure in eine Säure $[CH_2(SeO_3H)_2\,?]$ übergeführt, die ein schwerlösliches Baryumsalz und ein unlösliches Bleisalz bildet.

Selencyanäthylen $C_2H_4(SeCy)_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br_2$ und alkoholischem KSeCy (PROSKAUER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol. Löst sich unzersetzt in starker Salpetersäure, geht aber beim Kochen damit in die Säure $C_2H_4(SeO_3H)_2$ über.

Selencyan Cy_2Se_2 (?). *Bildung.* Beim Eintragen von AgCy in eine Lösung Selenbromür in CS_2 (SCHNEIDER, *Z.* 1867, 128). — Blättchen. Färbt sich an feuchter Luft roth und entwickelt Blausäure.

Cyanamid $CN.NH_2 = C(NH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Ammoniaklösung (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 78, 229). $CyCl + 2NH_3 = CyNH_2 + NH_4Cl$. — Beim Ueberleiten von CO_2 über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 93). Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: 1) $NaNH_2 + CO_2 = NH_2.CO.ONa$;

— 2) $NH_2.CO_2Na = NCONa + H_2O$; — 3) $NCONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 203). — Beim Entschwefeln von Thioharnstoff mit HgO (**Volhard**, *J. pr.* [2] 9, 25; vrgl. BAUMANN, *B.* 6, 1371). $CS(NH_2)_2 - H_2S = CN_2H_2$. Wie Quecksilberoxyd wirken auch $HgCl_2$, PbO_2, Bleiessig und unterchlorige Säure auf Thioharnstoff ein (**Mulder**, SMIT, *B.* 7, 1636). — *Darstellung.* Man trägt portionsweise frisch gefälltes, feuchtes Quecksilberoxyd (erhalten durch Fällen einer siedenden Sublimatlösung mit Natronlauge, Kochen des Niederschlages mit überschüssigem Natron und sorgfältiges Auskochen desselben mit Wasser) in eine kalt bereitete, nicht ganz gesättigte, wässrige Lösung von Thioharnstoff ein. Ueberschüssiges Quecksilberoxyd ist zu vermeiden, weil sonst das unlösliche Quecksilbersalz des Cyanamids entsteht (ENGEL, *Bl.* 24, 273). Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag von Schwefelsilber mehr giebt (Abwesenheit von Thioharnstoff) wird filtrirt, das Filtrat möglichst rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und dann im Vacuum über H_2SO_4 eingetrocknet. Den Rückstand nimmt man in Aether auf; Dicyandiamid bleibt hierbei ungelöst (VOLHARD; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 298). PRÄTORIUS (*J. pr.* [2] 21, 131) findet es vortheilhafter, das Cyanamid durch Entschwefeln des Thioharnstoffes mit HgO in absolut alkoholischer Lösung darzustellen (nach BAUMANN, *B.* 6, 1376). Ausbeute: 36—38% vom Thioharnstoff. — Die bei der Darstellung von Thioharnstoff erhaltenen Rückstände werden erhitzt, bis schwefelfreies Melam zurückbleibt. Gleiche Theile dieses Melams und gebrannter Kalk (CaO) werden innig gemischt und zum hellen Rothglühen erhitzt. Die Masse wird in kaltes Wasser eingetragen, die wässrige Lösung mit CO_2 gesättigt, zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren rasch auf dem Wasserbade eingedampft (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 79).

Verhalten des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 301; PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 129.

Farblose Krystalle. Schmelzp.: 40°. Bleibt beim Verdunsten der Lösungen flüssig zurück, erstarrt aber beim Berühren mit einem spitzen Körper. Zerfliefslich; in Wasser äufserst leicht löslich; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; wenig löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. — Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht Cyanamid, unter heftiger Reaktion, zunächst in das polymere Dicyandiamid über, welches aber hierbei zum Theil gleich weiter in NH_3 und Melam zerfällt (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Cyanamid geht auch bei längerem Aufbewahren in Dicyandiamid über; die Umwandlung erfolgt augenblicklich, wenn man eine mit NH_3 versetzte, ammoniakalische Cyanamidlösung abdampft. Durch Erwärmen von Cyanamid mit Phenol und absol. Alkohol wird ebenfalls Dicyandiamid erhalten (PRÄTORIUS). — Setzt man einer ätherischen Cyanamidlösung etwas Salpetersäure zu, so scheidet sich salpetersaurer Harnstoff aus (CLOËZ, CANNIZZARO). $CN.NH_2 + H_2O = CO.(NH_2)_2$. Cyanamid erhitzt sich mit 50procentiger Schwefelsäure und geht dabei gröfstentheils in Harnstoff über; zugleich entstehen Ammelid und Ammoniak. Aehnlich wirkt Phosphorsäure (BAUMANN, *B.* 6, 1373). Beim Erwärmen mit Alkohol und Salicylsäure wird auch Harnstoff gebildet und daneben Salicylsäureester. Ebenso, nur langsamer, wirkt Milchsäure. Concentrirte Ameisensäure erzeugt Harnstoff und CO (PRÄTORIUS). — Mit Haloïdsäuren verbindet sich Cyanamid direkt. Cyanamid verbindet sich mit freiem Schwefelwasserstoff langsam, rascher mit gelbem Schwefelammonium zu Thioharnstoff (BAUMANN, *B.* 6, 1375; 8, 26; vrgl. MULDER, SMIT, *B.* 7, 1634). — Thioharnstoff wird auch gebildet beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und Alkohol (BAUMANN; PRÄTORIUS). — Cyanamid liefert bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure Ammoniak und Methylamin. $CN.NH_2 + H_2 = CNH + NH_3$ und $CNH + H_4 = CH_3.NH_2$ (DRECHSEL). Beim Erwärmen von Cyanamid mit Kaliumnitritlösung tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen CO_2, Stickstoff und Dicyandiamid (DRECHSEL). $4CN.NH_2 + 4KNO_2 = 2K_2CO_3 + 8N + (CN.NH_2)_2 + 2H_2O$. Mit Silbernitrit erhält man AgCy und Cyanamidsilber. $3CN.NH_2 + 4AgNO_2 = CN.NAg_2 + AgCN + AgNO_3 + CO_2 + 6N + 3H_2O$.

Im Cyanamid können beide Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden, ebenso durch Alkohol- und Säureradikale. Natriumcyanamid absorbirt in wässriger Lösung CO_2 und bildet cyanamidkohlensaures Salz. Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester entsteht Cyamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. Mit Chloressigester entsteht unter diesen Umständen Melidoessigsäureester $(N_3H_5Cy_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Cyanamid verbindet sich mit den Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ direkt, namentlich bei Gegenwart von etwas Ammoniak; aus Cyanamid und Methylglycin $CH_3NH.CH_2.CO_2H$ resultirt Kreatin. — Beim Erhitzen von Cyanamid mit Oxaläther entsteht ein Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_6$ genannter Körper. — Cyanamid vereinigt sich in höherer Temperatur mit Salmiak zu salzsaurem Guanidin; mit salzsaurem Hydroxylamin zu salzsaurem Oxyguanidin. Erhitzt man Cyanamid mit Rhodanammonium, so erhält man rhodanwasserstoffsaures Guanidin. Cyanamid verbindet sich direkt mit Cyan zu einem geblichen, amorphen Pulver (HOFMANN, *J.* 1861, 530). Mit Alloxantin verbindet sich Cyanamid zu Isoharnsäure. — Cyanamid vereinigt sich mit Guanidin zu Diguanid $C_2H_7N_5$. Cyanamid verbindet sich direkt mit Chloral; ebenso mit Aldehyd, aber unter Wasseraustritt.

Metallsalze des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 307. Die Cyanate der Erden und vieler anderen Metalle zerfallen beim Schmelzen in Cyanamidsalze und CO_2 (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 205). $Ca(CNO)_2 = CO_2 + CaN.CN$. Beim Glühen von (reinem) Cyanbaryum im Stickstoffstrome entsteht etwas Cyanamidbaryum. $Ba(CN)_2 + N = BaN.CN + CN$; — auch beim Glühen von Cyankalium mit Aetznatron ($2KCN + 4NaOH = K_2CN_2 + Na_2CO_3 + Na_2O + H_4$) oder von Kaliumcyanat mit Aetznatron ($2KCNO + 2NaOH = K_2CN_2 + Na_2CO_3 + H_2O$) entstehen etwas Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 83). — Beim Schmelzen von Natriumamid mit Natriumcyanat entsteht Dinatriumcyanamid. $CNONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O$ (DRECHSEL). Durch wässrige Alkalien oder Erden kann nur 1 Wasserstoffatom des Cyanamids vertreten werden; die Dimetallsalze können nur auf trocknem Wege bereitet werden und verlieren beim Lösen in Wasser sofort die Hälfte des Metalls. Durch schwere Metalle werden aber vorzugsweise beide Wasserstoffatome im Cyanamid vertreten.

CN.NHNa. *Darstellung.* Durch Eingiefsen einer Lösung von Cyanamid in absolutem Alkohol in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. — Feines Krystallpulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit und CO_2 an. Zerfällt beim Schmelzen in Cyannatrium, NH_3 und Stickstoff. — $Na_2.CN_2$. *Bildung.* Aus Natriumamid nnd Natriumcyanat (s. oben); beim Schmelzen von Natriumcyanamid mit Natriumamid. $Na.NHCN + Na.NH_2 = Na_2.CN_2 + NH_3$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 90). — Giebt beim Schmelzen mit Kohle Cyannatrium. $Na_2.CN_2 + C = 2NaCN$. — $NaK.CN_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Cyankalium. $KCN + Na + N = NaK.CN_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 81). — $Ca(CN_2)$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Calciumcyanat (D.); durch Glühen von Melam mit Aetzkalk (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 425). Sehr beständig in der Hitze, zerfällt aber mit Wasser sofort in das einbasische Salz. $2Ca(CN_2) + 2H_2O = Ca(CN.NH)_2 + Ca(OH)_2$. Das Salz $Ca(CN.NH)_2$ entsteht auch durch Auflösen von Kalkmilch in Cyanamid. — Bei längerem Stehen einer conc. wässrigen Lösung von Calciumcyanamid scheiden sich glänzende Nadeln des Salzes $CN.N(Ca.OH)_2 + 6H_2O$ aus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich (MEYER). — $Hg(CN_2)$. Weifser Niederschlag (erhalten aus Cyanamid, $HgCl_2$ und Kalilauge). Löslich in verd. Salzsäure (ENGEL, *Bl.* 24, 273). — $Pb(CN_2)$. Cyanamid erzeugt in einer mit NH_3 versetzten Bleizuckerlösung einen blassgelben, amorphen Niederschlag, der sehr rasch citronengelb und krystallinisch wird. Leicht löslich in verdünnten Säuren. — $Cu.(CN_2)$. Braunschwarzer Niederschlag (ENGEL). — $Ag_2.CN_2$. Amorpher, hochgelber Niederschlag. Leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in verd. Ammoniak. Verpufft beim Erhitzen (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99). Löst sich beim Kochen mit Ammoniak und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopischen, gelben Nadeln; dabei entsteht zugleich Dicyandiamid (DRECHSEL).

Verbindungen des Cyanamids mit Säuren: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 315; MULDER, *B.* 7, 1634. — $CN.NH_2.2HCl$. *Darstellung.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Cyanamid in absoluten Aether. — Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird nicht durch Wasser zersetzt. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$ oder $AuCl_3$. — Die alkoholische Lösung der Verbindung nimmt Quecksilberoxyd auf, und beim Verdampfen krystallisirt die Verbindung $CN.NH_2.HgCl_2 + 3H_2O$. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich (DRECHSEL). — $CN.NH_2.2HBr$ (D.).

Alkylderivate des Cyanamids. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Methyl-, Aethylamin u. s. w. entstehen Methyl-, Aethylcyanamid u. s. w. (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 95). Beim Entschwefeln von alkylirten Thioharnstoffen mit HgO (HOFMANN, *B.* 3, 264). $CH_3NH.CS.NH_2 - H_2S = CH_3NH.CN$.

Die alkylirten Cyanamide sind neutrale, syrupartige Körper, die sich nicht mit HCl und $PtCl_4$ verbinden. Bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässrigen Lösung gehen sie, durch Verdreifachung des Moleküls, in alkylirte Melamine über (vrgl. BAUMANN, *B.* 7, 1372).

Methylcyanamid $CN.NH(CH_3)$ geht in wässriger Lösung rasch in Trimethylmelamin über. In trockner Luft hält es sich einige Monate unverändert (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Diäthylcyanamid $CN.N(C_2H_5)_2$. Aethylcyanamid zerfällt beim Destilliren in Diäthylcyanamid und eine krystallisirte Base $C_4H_8N_4$ (Aethyldicyandiamid?) (CLOËZ, CANNIZZARO). Diäthylcyanamid entsteht auch aus Cyanamidsilber und Jodäthyl (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 428). — Flüssig. Siedep.: 186° (S., F.); 190° (CL., C.). Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure in CO_2, NH_3 und Diäthylamin.

Allylcyanamid, Sinamin $C_4H_6N_2 = CN.NH(C_3H_5)$ [oder $= (CN.NHC_3H_5)_3$?]. *Bildung.* Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat im Wasserbade (WILL, *A.* 52, 15). Das Produkt der Reaktion ist ein dicker Syrup, aus welchem sich bei mehrmonatlichem Stehen Krystalle ausscheiden. — Krystallisirt

½ Mol. Wasser ($2C_4H_6N_2 + H_2O$) in monoklinen, vierseitigen Säulen. Schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallwassers. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Fällt Metalloxyde, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Verbindet sich mit Oxalsäure zu einem schwer krystallisirenden Salze; mit anderen Säuren konnten keine festen Salze erhalten werden. — $C_4H_6N_2.HgCl_2$. Niederschlag. — $2C_4H_6N_2.PtCl_4$. Gelblich weifser, flockiger Niederschlag.

Aethylallylcyanamid $C_6H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)(C_3H_5)$ oder $(CN.NC_2H_5.C_3H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethylallylthioharnstoff mit Bleioxydhydrat und Kalilauge (HINTERBERGER, *A.* 83, 348). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 100° Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Schmeckt sehr bitter. — $2C_6H_{10}N_2.3HgCl_2$. Weifser, flockiger Niederschlag. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Säurederivate des Cyanamids: MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 1. — **Acetylcyanamid** $C_3H_4N_2O = CN.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Chloracetyl wirkt äufserst heftig auf Cyanamid ein; lässt man beide Körper in ätherischer Auflösung auf einander wirken, so erhält man ein Gemenge von salzsaurem Acetylcyanamid und salzsaurem Cyanamid (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 344). Aus Natriumcyanamid und Essigsäureanhydrid entsteht Natriumacetylcyanamid. Man fällt das Gemenge beider Körper mit Silberlösung und zerlegt das Silberacetcyanamid mit H_2S (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 7). — Stark saurer Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Aether, unlöslich in Benzol. Wandelt sich beim Erhitzen explosionsartig in eine feste Masse um.

Salze: MERTENS. — $Na(C_2H_3O).NCN$. Wird aus dem Silbersalz und NaCl rein erhalten. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril und hinterlässt Natriumcyanat. $(C_2H_3O)Na.N.CN = C_2H_3N + NaOCN$. — $Ag(C_2H_3O)N.CN$. *Darstellung.* Man übergiefst 73 g vollkommen trockenes Natriumcyanamid mit 700 ccm absolutem Aether, erhitzt zum Kochen und setzt allmählich 58 g, mit dem gleichen Volum Aether verdünntes, Essigsäureanhydrid hinzu. Man digerirt 3—4 Stunden lang, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn anhaltend (um freies Cyanamid zu entfernen) mit Aether, löst ihn dann in Wasser und fällt mit $AgNO_3$. Den Silberniederschlag befreit man vom beigemengten Silbercyanamid durch wiederholtes Lösen in NH_3 und neutralisiren der Lösung mit HNO_3. — Weifser, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3 und — unter Zersetzung — in Salpetersäure. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril, verpufft aber nicht.

Diacetylcyanamid $C_5H_6N_2O_2 = CN.N(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Silberacetcyanamid wird mit absolutem Aether übergossen und mit salzsäurefreiem Chloracetyl digerirt. Aus Kupfercyanamid und Chloracetyl wird nur Acetylharnstoff erhalten (MERTENS). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Zersetzt sich bei 65°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Butyrylcyanamid $C_5H_8N_2O = CN.NH(C_4H_7O)$. *Darstellung.* Man stellt aus Natriumcyanamid, Buttersäureanhydrid und Aether Natriumbutyrcyanamid dar und fällt mit Silberlösung. — $Na.C_5H_7N_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ag.C_5H_7N_2O$. Undeutlich krystallinisches Pulver, leicht löslich in NH_3 und HNO_3.

Isovalerylcyanamid $C_6H_{10}N_2O = CN.NH(C_5H_9O)$. *Darstellung.* Wie bei Acetylcyanamid. — Stark saurer Syrup, löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird beim Erhitzen unter explosionsartigem Geräusch fest.

$Ag.C_6H_9N_2O$. Weifser, undeutlich krystallinischer Körper.

Laktocyanamid $C_4H_6N_2O_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH.CN$. *Bildung.* Man versetzt eine concentrirte alkoholische Lösung von (16 g) Kaliumcyanamid mit (29 g) Laktid $C_6H_8O_4$, digerirt bei 100°, sättigt die Lösung mit CO_2 und verdampft das (mehrmals mit Wasser geschüttelte) Filtrat vom K_2CO_3 bei 100°. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weifser, käsiger Niederschlag, unlöslich in NH_3, löslich in HNO_3.

Succincyamid $C_6H_6N_4O_4 + 2H_2O = C_2H_4.(CO.NH.CN)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Die Natriumverbindung des Succincyamids entsteht, neben Succincyaminsäure, beim Erwärmen von Bernsteinsäureester mit Cyanamid und Natriumalkoholat. $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + 2CN.NHNa = C_4H_4O_2(N.CNNa)_2 + 2C_2H_5OH$ und beim Behandeln von, in absolutem Aether suspendirtem, Natriumcyanamid mit Succinylchlorid (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 214). Das freie Succincyamid gewinnt man durch Zerlegen des in Alkohol suspendirten Silbersalzes mit H_2S. — Monokline Krystalle, die rasch das Krystallwasser verlieren und dann bei 104 bis 105° schmelzen. Das wasserfreie Succincyamid löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, gar nicht in $CHCl_3$ und Aether. Zerfällt beim Er-

wärmen mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanamid. Polymerisirt sich beim Kochen mit Alkohol (?).

$Ag_2.C_8H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung*. Das rohe Succincyamidnatrium wird in Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ gefällt und der Niederschlag mit verd. Salpetersäure behandelt. Dadurch bleibt Succincyamidsilber ungelöst, während succincyaminsaures Salz in Lösung geht. — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Succincyanimid $C_5H_4N_2O_2 = C_4H_4O_2.NCN$. *Bildung*. Beim Erwärmen von Succinylchlorid mit einer Lösung von Cyanamid in absolutem Aether (MOELLER). — Man verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Dünne Blätter. Schmilzt bei 138° unter Bräunung. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in heißem Aceton. Geht beim Erwärmen in Succincyaminsäure über; beim Erhitzen mit Alkohol wird Succincyaminsäureester gebildet. Verbindet sich beim Schmelzen mit Cyanamid zu Succincyamid.

Succincyaminsäure $C_5H_6N_2O_3 = CO_2H.C_2H_4.CO.NHCN$. *Bildung*. Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Bernsteinsäureanhydrid mit Kaliumcyanamid. $C_4H_4O_3 + CN.NHK = K.C_5H_5N_2O_3$. (MOELLER). Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des in absolutem Aether vertheilten Silbersalzes mit H_2S. — Lancettförmige Blätter. Leicht löslich in Alkohol und Aether, äußerst leicht in Wasser. Schmelzp.: 128°. Zersetzt sich in wässriger Lösung, namentlich in Gegenwart von Säuren, rasch in Cyanamid und Bernsteinsäure. Starke zweibasische Säure. Die neutralen Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, jene der Alkalien und Erden in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol.

$Na_2.C_5H_4N_2O_3 + 5H_2O$. Schwertförmige Blätter. — $K_2.C_5H_4N_2O_3 + H_2O$. *Darstellung*. Man vermischt die wässrigen Lösungen von 8 Thln. KOH und 3 Thln. Cyanamid und giebt, unter Kühlung allmählich 7,2 Thle. Bernsteinsäureanhydrid hinzu. Die Lösung wird mit Alkohol bis zur Trübung versetzt und das nach einigen Tagen abgeschiedene Salz abfiltrirt. — Rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_5H_4N_2O_3 + 4H_2O$. Lange, lancettförmige Blätter, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_5H_4N_2O_3 + 2H_2O$. *Darstellung*. Man trägt 50 g Bernsteinsäureanhydrid in eine wässrige Lösung von 21 g Cyanamid an, gießt conc. Barytwasser bis zur alkalischen Lösung hinzu, kocht auf und filtrirt nach dem Erkalten. Aus dem Filtrat wird durch Alkohol succincyaminsaures Salz gefällt. — Rhombische Blättchen. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen in Cyanamid und Baryumsuccinat. — $Ag_2.C_5H_4N_2O_3$. Flockiger, weißer Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. Leicht löslich in Ammoniak und daraus durch verd. Salpetersäure fällbar. — $Ag.C_5H_5N_2O_3$. Wird durch Fällen der freien Säuren mit Silbernitrat in kleinen rhombischen Prismen erhalten. — Schwer löslich in verd. Salpetersäure.

Cyanamidokohlensäure $C_2H_2N_2O_2 = CN.NH.CO_2H$. Die Alkali- und Erdsalze des Cyanamids absorbiren direkt CO_2 (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 419). $2CN.NHNa + CO_2 = CN.NNa.CO_2Na + CN.NH_2$. Die freie Cyanamidokohlensäure existirt nicht; sie wird schon durch Essigsäure aus ihren Salzen ausgetrieben, zerfällt aber im Momente des Freiwerdens sofort in CO_2 und Cyanamid.

Es sind nur zweibasische Salze $Me'_2.C_2N_2O_2$ bekannt. Salze der schweren Metalle scheinen nicht zu existiren. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Cyanamidsilber: $K_2.C_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = CN.NAg_2 + 2KNO_3 + CO_2$. Mit Bleiessig erhält man einen Niederschlag von Bleicarbonat, während Cyanamid in Lösung geht. — $Na_2.C_2N_2O_2$. *Darstellung*. Man leitet CO_2 in eine siedende, alkoholische Lösung von Natriumcyanamid. — Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in öligen Tropfen fällbar. Geht beim Schmelzen in das isomere Natriumcyanat über. Es gelingt nicht, ein Mononatriumsalz $CN.NH.CO_2Na$ darzustellen. — $K_2.C_2N_2O_2$. Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch absol. Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_2N_2O_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei 40—50° sehr schnell in Cyanamid und $CaCO_3$. 1 Thl. löst sich in 73 Thle. siebenprocentigem Ammoniak bei 18°. Verliert bei 130° nur $4H_2O$. — $Sr.C_2N_2O_2 + 2\frac{1}{4}$(?)$H_2O$. Körniges Pulver, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Ba.C_2N_2O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. —

Aethylester $C_4H_6N_2O_2 = CN.NH.CO_2C_2H_5$. *Bildung*. Lässt sich nicht aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl darstellen (MEYER). Cyamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$ liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Kaliumcyanamidokohlensäureester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 146). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 3KOH = CN.NK(CO_2.C_2H_5) + K_2CO_3 + C_2H_5(OH) + H_2O$. Aus dem Kalisalz wird durch verdünnte Säure der freie Ester abgeschieden. — Stark saurer Syrup. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether Benzol. Zerfällt, längere Zeit mit Wasser gekocht, in CO_2, Alkohol und Cya

Polymerisirt sich sehr leicht durch Stehen, namentlich an der Sonne und sehr heftig beim Destilliren. Verbindet sich sehr lebhaft mit Basen.

Leitet man Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Esters, so scheidet sich die Verbindung $C_4H_6N_2O_2.2HCl$ aus. — Dieselbe bildet ein zerfliefsliches Krystallpulver, löst sich äufserst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Erhitzt man die Verbindung längere Zeit mit Wasser, so geht sie in Allophansäure-Ester über. $CN.NH(CO_2.C_2H_5).2HCl + H_2O = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$.

$Na.C_4H_5N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cyamidodikohlensäureester mit Natriumalkoholat auf 150° (BAESSLER). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa = CN.NNa(CO_2.C_2H_5) + (OC_2H_5).CO_2Na + (C_2H_5)_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 241°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Natriumcyanat und Isocyansäureäther. $CN.NNa.CO_2C_2H_5 = CNONa + C_2H_5N(CO)$. — $K.C_4H_5N_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 199°. — $(OH).Cu.C_4H_5N_2O_2$. Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Fällen des Natriumsalzes mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und in NH_3. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weifser käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_6H_{10}N_2O_2 = CN.N(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl bei 150° (BAESSLER). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 213°. Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Sehr beständig.

Cyamidodikohlensäureäthylester $C_7H_{10}N_2O_4 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 134). Hierbei entsteht zunächst Cyanamidokohlensäureester. $CN.NHNa + ClCO_2.C_2H_5 = CN.NH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Dieser Ester wirkt auf trockenes Natriumcyanamid heftig ein und giebt das Natriumsalz: $CN.NH.CO_2.C_2H_5 + CN.NHNa = CN.NNaCO_2.C_2H_5 + CN.NH_2$. Auf Natrium-Cyanamidokohlensäure-Ester wirkt nun der Chlorameisenester langsam ein: $CN.N.NaCO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$. — *Darstellung.* Man übergiefst 150 g völlig trockenes Natriumcyanamid mit 500 g absolutem Aether und giebt allmählich 254 g Chlorameisenester hinzu. Ist die lebhafte Einwirkung vorüber, so digerirt man das Gemenge (8—12 Tage lang), bis der Geruch nach Chlorameisenester verschwunden ist. Dann wird filtrirt, der Rückstand anhaltend mit Aether ausgezogen, die ätherischen Flüssigkeiten abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser von 35—40° ausgeschüttelt. Man bringt nun den Ester durch Eis zum Erstarren, trocknet ihn über Schwefelsäure und krystallisirt ihn aus Aether um.

Lange seideglänzende Prismen. Schmelzp.: 32,8°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in CS_2. Zerfällt beim Destilliren in CO_2, Isocyansäureäther $C_2H_5.NCO$ und Cyanuräther. Entwickelt mit Wasser schon bei 50° Kohlensäure. Erhitzt man zum Kochen, so tritt zunächst Spaltung in CO_2, Alkohol und Cyanamidokohlensäureester ein. $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + H_2O = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + CO_2 + C_2H_6O$; der Ester zersetzt sich dann weiter in CO_2, Alkohol und Cyanamid. — Von Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge wird der Ester in die Alkalisalze des Cyanamidokohlensäure-Esters übergeführt. — Alkoholisches Ammoniak spaltet den Ester rasch in Cyanamidokohlensäure-Ester und Urethan (?). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NH_3 = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + NH_2.CO_2.C_2H_5$.

Cyanamid und Aldehyde. 1. Cyanamid verbindet sich mit Aldehyd C_2H_4O unter Wasseraustritt zu **Triäthyliden-Melamin** $Cy_3N_3(C_2H_4)_3$ (s. S. 231). — 2. **Cyanamid-Chloral** $(C_2HCl_3O + CN.NH_2)_x$. Chloral vereinigt sich heftig mit Chloral (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 426). — Scheidet sich aus den Lösungen als klebriges, an der Luft erhärtendes Harz ab. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Bräunt sich bei 210° unter Zersetzung.

Dicyanamid $C_2HN_3 = NH(CN)_2$ (s. MELLON). Nicht im freien Zustande bekannt. Erhitzt man Cyanamid mit Bromcyan auf 100° und löst das Produkt in Wasser, so resultirt Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 249).

Kaliumsalz $K.C_2N_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Paracyan mit Kalilauge; beim Einleiten von Cyanchlorid in conc. Kalilauge; beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium (BANNOW, *B.* 4, 254). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. KCN mit 2 Thln. $Hg(CN)_2$ allmählich bis zur deutlichen Rothgluth, zieht die Schmelze mit Alkohol (von 90%) aus und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen im Wasser und Fällen mit Alkohol (BANNOW, *B.* 13, 2201). — Lange, dünne Nadeln. Giebt mit $AgNO_3$ einen weifsen, lichtbeständigen Niederschlag AgC_2N_3, der sich etwas in kochendem Wasser löst und sich beim Erhitzen aufbläht wie Quecksilberrhodanid.

Dicyandiamid $C_2H_4N_4 = NH:C\langle{}^{NH_2}_{NH.CN}$ oder $NH:C\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C:NH$ (?). *Bildung.* Cyanamid geht bei längerem Aufbewahren oder beim Abdampfen seiner

wässrigen Lösung (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99; 123, 241), namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak (HAAG, *A.* 122, 22), in Dicyandiamid über. Ebenso wirken verdünnte, feste Alkalien in der Wärme oder concentrirte Alkalien in der Kälte (BAUMANN, *B.* 6, 1373). — Blättchen oder dünne rhombische Tafeln Schmelzp.: 205° (HAAG). Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether (Unterschied und Trennung von Cyanamid). Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Dicyandiamidin $C_2H_6N_4O$ über. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in NH_3 und Dicyanamidosäure $C_2H_3N_3O$.

Verbindung mit Silbernitrat. $C_2H_4N_4.AgNO_3$. Dicyandiamid scheidet beim Versetzen mit $AgNO_3$ glänzende Nadeln dieser Verbindung aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, sehr wenig löslich in Salpetersäure (HAAG). — Versetzt man die wässrige Lösung mit etwas NH_3, so wird die Silberverbindung $Ag.C_2H_3N_4$ als ein farbloser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in überschüssigem Ammoniak löst.

Aethyldicyandiamid $C_4H_8N_4 = C_2H_3(C_2H_5)N_4$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Aethylcyanamid (CLOEZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 96). — Fest; destillirt unzersetzt über 300°. Schwache Base. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Schuppen und löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol.

Dicyandiamidin $C_2H_6N_4O = NH:C(NH_2).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Mineralsäuren hinterbleibt ein Salz des Dicyandiamidins (HAAG, *A.* 122, 25). $(CN.NH_2)_2H_2SO_4 + H_2O = C_2H_6N_4O.H_2SO_4$. Entsteht auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren (H_2SO_4, H_3PO_4) auf Cyanamid, insofern Letzteres zunächst in Dicyandiamid übergeht (BAUMANN, *B.* 6, 1374). — Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit einem Guanidinsalz. $CO(NH_2)_2 + CH_5N_3 = C_2H_6N_4O + NH_3$ (BAUMANN, *B.* 7, 446). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Guanidin-Carbonat mit 2—2½ Thln. Harnstoff auf 150—160°, löst das Produkt in Wasser und fällt durch Kupfervitriol und Natronlauge das Kupfersalz der Base. Das Kupfersalz zerlegt man mit H_2S (BAUMANN, *B.* 7, 1766). — Krystalle; stark kaustisch. Zieht begierig CO_2 an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BAUMANN, *B.* 7, 1771). Wird von dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salzsäure zu Guanidin oxydirt. Zerfällt beim Digeriren mit Barytwasser in CO_2, NH_3 und Harnstoff (B.). $C_2H_6N_4O + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + CO_2 + 2NH_3$.

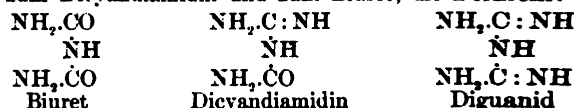
Salze: HAAG. — $C_2H_6N_4O.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_2H_6N_4O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbrothe Krystalle. — $C_2H_6N_4O.HNO_3$. — $(C_2H_6N_4O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — Das neutrale Carbonat $(C_2H_6N_4O)_2.H_2CO_3$ konnte nicht rein erhalten werden; beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung zerfällt es in CO_2, NH_3 und Guanidin-Carbonat (BAUMANN, *B.* 7, 1768). Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reagirt stark alkalisch. Das Dicarbonat $C_2H_6N_4O.H_2CO_3$ wird erhalten durch Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes (B.). — Schwer lösliches Krystallpulver: 1 Thl. löst sich in 150 Thln. Wasser von 18°. Fängt schon unter 50° an sich zu zersetzen. — $(C_2H_6N_4O)_2.C_2H_2O_4$. — $Cu(C_2H_5N_4O)_2$. Versetzt man die Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Kupfervitriol und Natronlauge, so scheiden sich bald rosenrothe Krystalle der Kupferverbindung aus (Charakteristische Reaktion auf Dicyandiamidin). Sehr wenig löslich in Wasser.

Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) $C_2H_6N_4S = NH:C(NH_2).NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ mit Thioharnstoff auf 100—110°. $2CS(NH_2)_2 + CSCl_2 = C_2H_6N_4S + H_2S + CSCl_2 = C_2H_6N_4S + CS_2 + 2HCl$; entsteht auch, in kleiner Menge, beim Erhitzen von (3 Mol.) Thioharnstoff mit (1 Mol.) PCl_5 auf 100° (RATHKE, *B.* 11, 962). — Die freie Base wird aus dem Oxalat mit Baryt erhalten. Sie bildet kleine, monokline Krystalle (aus Wasser). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Geht beim Erhitzen über 100° in das isomere Rhodanwasserstoffguanidin über. $NH.C(NH_2).NH.CS.NH_2 = NH.C(NH_2)_2.HCNS$. — Die wässrige Lösung der Base oder ihrer Salze giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Schwefelsilber. Thiodicyandiamidin zerfällt bei dieser charakteristischen Reaktion (namentlich unter Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung) quantitativ in H_2S und Dicyandiamid. $C_2H_6N_4S = H_2S + C_2H_4N_4$.

$C_2H_6N_4S.HCl$. Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt sauer. Giebt mit $PtCl_4$ einen amorphen Niederschlag. — $2(C_2H_6N_4S)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Kleine Krystallkörner, schwer löslich in kaltem Wasser. Reagirt sauer.

Diguanid $C_2H_7N_5 = NH:C(NH_2).NH.C.(NH_2)NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiodicyandiamidin, bei der Einwirkung von $CSCl_2$ oder PCl_5 auf Thioharnstoff (RATHKE, *B.* 11, 967). Beim Digeriren von Cyanamid mit Guanidinsalzen (RATHKE, *B.* 12, 777). $CN.NH_2 + CH_5N_3 = C_2H_7N_5$. — Das Kupfersalz entsteht beim Erhitzen von Dicyandiamid mit ammoniakalischer Kupferlösung. $C_2H_4N_4 + NH_3 = C_2H_7N_5$ (HERTH, *M.* 1, 88). — *Darstellung.* Man sättigt wässriges Ammoniak (von 19%) mit $Cu(OH)_2$ und dann mit Dicyandiamid und erhitzt die Lösung 8—10 Stunden lang auf 105—110°. Beim Erkalten

scheidet sich die Kupferverbindung rein aus (HERTH). Das Kupfersalz zerlegt man in schwefelsaurer Lösung mit H_2S. Die freie Base wird aus dem Sulfat mit Baryt erhalten (RATHKE, *B.* 12, 775). — Die freie Base und ihr kohlensaures Salz sind amorph und reagiren stark alkalisch. Zweisäurige Base. Ein Atom Wasserstoff in Diguanid kann durch Kupfer vertreten werden; das Kupferdiguanid verhält sich wie eine einsäurige Base. Diguanid steht in naher Beziehung zum Dicyandiamidin und zum Biuret; die Formeln:



Biuret	Dicyandiamidin	Diguanid
$NH_2.CO$	$NH_2.C:NH$	$NH_2.C:NH$
$\dot{N}H$	$\dot{N}H$	$\dot{N}H$
$NH_2.\dot{C}O$	$NH_2.\dot{C}O$	$NH_2.\dot{C}:NH$

leiten sich von einander ab durch den successiven Austausch von O gegen NH. Allen 3 Körpern gemeinsam ist die Fähigkeit, mit Kupfervitriol und Natron rothe Verbindungen zu liefern.

Salze: RATHKE. — Das salzsaure Diguanid krystallisirt in Nadeln. Es löst sich sehr leicht in Wasser. — $C_2H_7N_5.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $C_2H_7N_5.H_2SO_4 + H_2O$. Rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser. — Diguanidkupfer $(C_2H_6N_5)_2Cu + 2H_2O$. Ziegelrothe, quadratische Blättchen, kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser mit amaranthrother Farbe. Löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Reagirt stark alkalisch. Die Salze reagiren neutral; sie sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich (namentlich das Sulfat); sie krystallisiren aus heißem Wasser in rosenrothen Nadeln. Man erhält dieselben durch Kochen von Diguanidsalzen mit Kupferoxyd oder durch Versetzen von Diguanidsalzen mit Kupfersalzen und NH_3. Die Säure kann den Diguanidkupfersalzen nicht durch NH_3, sondern nur durch Natron oder Baryt entzogen werden. — $[(C_2H_6N_5)_2Cu]_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Kleine carminrothe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, nicht leicht löslich in verdünnten Säuren. Aus der Lösung in verd. Schwefelsäure krystallisirt Diguanidsulfat $C_2H_7N_5.H_2SO_4$ (HERTH).

Amidodicyansäure $C_2H_3N_3O = CO\left\langle{NH \atop NH}\right\rangle C:NH$. *Bildung.* Beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser: $C_2H_4N_4 + H_2O = C_2H_3N_3O + NH_3$; durch Stehenlassen einer Lösung von Kaliumcyanat mit Cyanamid: $KCNO + CN.NH_2 = K.C_2H_2N_3O$ (J. HALLWACHS, *A.* 153, 295). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Cyanamid und 2 Thln. Kaliumcyanat in Wasser, lässt 24 Stunden stehen, dann zerstört man durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure das freie Cyanat und fällt mit $AgNO_3$ amidodicyansaures Silber.

Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie zerlegt Carbonate. Fängt schon bei 100° an sich zu zersetzen. Beim Erwärmen mit wässriger Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 60—70° geht sie in Biuret über (BAUMANN, *B.* 8, 709). $C_2H_3N_3O + H_2O = C_2H_5N_3O_2$.

$Na.C_2H_2N_3O$. — $K.C_2H_2N_3O$. Rinden. — $Ba(C_2H_2N_3O)_2 + 3H_2O$. Aeußerst leicht löslich in Wasser, wenig löslich in heißem, absoluten Alkohol. — $Cu(C_2H_2N_3O)_2 + 4H_2O$. Grüne himmelblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen ein dunkelgrünes Pulver $Cu.C_2HN_3O + 2H_2O$ aus, das sich nicht in Wasser und nur schwer in kalter Essigsäure löst. (Charakteristische Reaktion.) — $Ag.C_2H_2N_3O$. Farbloses amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht in NH_3. Scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung in kleinen Nadeln aus.

Melamin (Cyanuramid) $C_3H_6N_6 = (CN.NH_2)_3 = NH:C\left\langle{NH.CNH \atop NHC.NH}\right\rangle NH$(?) (NENCKI, *B.* 9, 247). Cyanamid wandelt sich beim Erhitzen in Dicyandiamid um. Erhitzt man Letzteres stärker, so entwickelt es NH_3 und bildet Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Die alkylirten Cyanamide wandeln sich dagegen vorzugsweise leicht in die dreifachen Condensationsprodukte (alkylirte Melamine) um (HOFMANN, *B.* 3, 266). — Beim Kochen von Melam mit Kalilauge (LIEBIG, *A.* 10, 18; 53, 342). $C_6H_9N_{11} + 6H_2O = C_3H_6N_6 + 3CO_2 + 5NH_3$. Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 150° geht Melam fast vollständig in Melamin über. $C_6H_9N_{11} + NH_3 = 2C_3H_6N_6$ (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29). — Beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit conc. Ammoniak auf 160° entsteht Rhodanmelamin (PONOMAREW, *Ж* 8, 215). Dasselbe Salz erhält man bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 260° (CLAUS, *B.* 9, 1915). — Beim Erhitzen von Guanidincarbonat mit gleich viel Phenol und etwas Wasser zuerst auf 100° und dann auf 160° (im offenen Kolben) entsteht Melamin (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 235). — Cyanmelamidin (S. 405) zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in HCy und Melamin. $C_7H_{15}N_{13}O = 2C_3H_6N_6 + CNH + H_2O$ (BYK, *J. pr.* [2] 20, 346). — *Darstellung.* Man kocht 6—7 Stunden lang 20 g Melam mit 100 g KOH und 1 Liter Wasser, filtrirt vom unzersetzten Melam ab und verdampft das Filtrat (CLAUS, *A.* 179, 121). — Man erwärmt $^1/_2$ Stunde lang 1 Thl. Melam mit 6 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. Den Nieder-

schlag kocht man mit Wasser, dann krystallisirt beim Erkalten der abfiltrirten Lösung Melaminsulfat (JÄGER, *B.* 9, 1554). — Rhombenoktaëder. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem, concentrirtem Glycerin (DRECHSEL). Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt Mellon. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure in NH_3 und Ammelid. Verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure erst in Ammelin, dann in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (KNAPP, *A.* 21, 256). Bildet beim Schmelzen mit Aetzkali Kaliumcyanat und Mellonkalium. Bromäthyl wirkt bei 105° nicht auf Melamin ein; erhitzt man Melamin mit Bromäthyl (oder Jodäthyl) und Wasser auf 105°, so bildet sich Bromwasserstoffmelamin und Alkohol (CLAUS). — Kräftige, einsäurige Base; fällt CuO, ZnO, MnO u. s. w. aus ihren Salzen.

Salze: LIEBIG, *A.* 10, 21. — $C_3H_6N_6.HCl$ (LIEBIG, *A.* 26, 187). Nadeln. Hält $^1/_2H_2O$; unlöslich in Alkohol (BYK, *J. pr.* [2] 20, 345). — $(C_3H_6N_6)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 332). Feine, kurze Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (JÄGER, *B.* 9, 1555) und, nach dem Trocknen bei 130—140°, $^1/_2H_2O$ (BYK); — $C_3H_6N_6.H_2SO_4$. Kurze, rhombische Prismen; geht beim Lösen in Wasser in das neutrale Salz über (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 237). — $(C_3H_6N_6)_2.C_2H_2O_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Rhodanwasserstoffmelamin $C_3H_6N_6.CNSH$. Entsteht bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 250°, bis die Masse fest wird (CLAUS, *B.* 9, 1915). — Prismatische Krystalle. Löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Dasselbe Salz bildet sich beim Erhitzen von 4 g Pseudoschwefelcyan mit 45 ccm starkem Ammoniak auf 160° (PONOMAREW, *Ж.* 8, 215). Wenig löslich in kaltem Wasser.

Melaminsilbernitrat $C_3H_6N_6.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag (LIEBIG). Löslich in kochendem Wasser und in NH_3 (BYK, *J. pr.* [2] 20, 343). Kocht man den Niederschlag mit überschüssiger, concentrirter Silberlösung, so löst er sich auf, und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung $C_3H_6N_6.2AgNO_3$ in Nadeln (ZIMMERMANN, *B.* 9, 289). Dieses Disilbernitrat wandelt sich, beim Uebergiefsen mit NH_3, in ein amorphes Pulver $C_3H_4Ag_2N_6$ um (ZIMMERMANN).

Trimethylmelamin $C_6H_{12}N_6 = (CN.NHCH_3)_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Das Methylcyanamid geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol rasch in Trimethylmelamin über (HOFMANN, *B.* 3, 264). — Feine Prismen. Reagirt stark alkalisch. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $C_6H_{12}N_6.2HCl.PtCl_4$. Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Hält $3H_2O$, die bei 100° entweichen (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Triäthylmelamin $C_9H_{18}N_6 = (CN.NH.C_2H_5)_3 = NH:C\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_5).C(NH)\\N(C_2H_5).C(NH)\end{matrix}\right\rangle N(C_2H_5)$ (NENCKI, *B.* 9, 1010). *Bildung.* Bei mehrmaligem Eindampfen einer wässrigen Lösung von Aethylcyanamid auf dem Wasserbade (HOFMANN, *B.* 2, 602). — Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. — Geht beim Aufkochen mit Salzsäure in Triäthylammelin $C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$ über und zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in NH_3 und Cyanuräther $Cy_3(OC_2H_5)_3$ (HOFMANN, *B.* 3, 266). — $C_9H_{18}N_6.2HCl.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser.

Triisoamylmelamin $C_{18}H_{36}N_6 = (CN.NH.C_5H_{11})_3$. Zäher, stark alkalischer Syrup, unlöslich in Wasser (HOFMANN, *B.* 3, 264). — $C_{18}H_{36}N_6.2HCl.PtCl_4$.

Triäthylidenmelamin $C_3N_6(C_2H_4)_3$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Cyanamid — s. S. 231.

Formomelamin (?) $C_4H_6N_6O = C_3H_5(CHO)N_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxaläther mit Cyanamid auf 110—120° (MULDER, *B.* 7, 1631). — Schwach gelb gefärbt. Zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei längerem Kochen mit Wasser. Unlöslich in Wasser.

Melidoessigsäure $C_5H_8N_6O_2 = (CN)_3N_3H_5.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cyanamid mit Chloressigsäureester und Natriumalkoholat. $2CN.NH_2 + CN.NHNa + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na = (CN)_3.N_3H_5.CH_2.CO_2Na + NaCl + C_2H_3O_2.C_2H_5$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 332). — *Darstellung.* Die Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit der Lösung von 10 g Cyanamid in 20 ccm absol. Alkohol versetzt und dann mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers vermischt. Man giefst die Flüssigkeit vom Niederschlage ab und giebt zu Letzterem eine Mischung von 15 g Chloressigester und 5 g Cyanamid in 10 ccm Alkohol. Das Gemenge wird einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann in Wasser und etwas Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig siedendem Wasser und vermischt die Lösung mit dem gleichen Volum conc. Salzsäure. Hierdurch wird salzsaure Melidoessigsäure gefällt.

Melidoessigsäure wird aus der kalten salzsauren Verbindung durch NH_3 als amorpher Niederschlag gefällt; bei Siedehitze ist die Fällung krystallinisch. Unlöslich in Alkohol

und Aether. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich löslich in kochendem und daraus in Blättchen oder Täfelchen, bei sehr langsamem Erkalten, in Nadeln krystallisirend. Leicht löslich in festen Alkalien, Barytwasser und Mineralsäuren, nicht löslich in NH_3 und Essigsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak. Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen.

Das Kalisalz ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und in conc. Kalilauge. Zieht äußerst rasch Kohlensäure an. — $C_5H_8N_6O_2.HCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Fast unlöslich in conc. Salzsäure. — $C_5H_8N_6O_2.HNO_3 + H_2O$. Rautenförmige Täfelchen. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_5H_8N_6O_2$. $AgNO_3 + H_2O$. Feine Nädelchen, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. — $(C_5H_8N_6O_2)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Grofse, dicke, prismatische Krystalle.

Cyanmelamidin $C_7H_{15}N_{13}O$ — s. S. 405.

Melam $C_6H_9N_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium (LIEBIG, A. 10, 10). $16NH_4.CNS = 2C_6H_9N_{11} + 5(NH_4)_2S + 4CS_2 + 3H_2S$. — *Darstellung.* Man erhält um so mehr Melam, je rascher und je höher das Rhodanammonium erhitzt wird. Man erhitzt dasselbe in einer Retorte (im Metallbade) auf 300°, so lange noch Dämpfe entweichen (CLAUS, A. 179, 118).—Körniges Pulver, unlöslich in Wasser. Indifferent. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. — Löst sich in kochender, mäßig starker Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (Reinigen des Melams.) Wird das Melam anhaltend mit Kalilauge gekocht, so scheidet sich beim Concentriren der Lösung Melamin aus, während Ammelin gelöst bleibt und aus der Lösung durch Essigsäure gefällt werden kann. Beim Schmelzen mit Kali liefert Melam Kaliumcyanat. — Erwärmt man Melam mit conc. Schwefelsäure auf 100°, so geht es in Melamin (und Ammelin?) über; erhitzt man auf 150°, so erhält man Melanurensäure (JÄGER, B. 9, 1554). Beim Kochen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure werden NH_3 und Ammelin gebildet. Beim Kochen mit conc. Salpetersäure entsteht Cyanursäure.

Ammelin $C_3H_5N_5O = NH:C\langle{NH.CO \atop NH.C(NH)}\rangle NH$ (?) (NENCKI, B. 9, 247). *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Melam mit conc. Kalilauge oder mit Salzsäure (LIEBIG, A. 10, 24). $C_3H_6N_6 + H_2O = C_3H_5N_5O + NH_3$. — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Löslich in Kalilauge und daraus durch Essigsäure oder Ammoniaksalze fällbar. — Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. Spaltet sich beim Lösen in warmem Vitriolöl in NH_3 und Melanurensäure. Geht bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in NH_3 und Ammelid und zuletzt in Cyanursäure über (KNAPP, A. 21, 255). Verbindet sich mit Mineralsäuren; die Salze werden aber durch Wasser theilweise zersetzt, unter Abscheidung von Ammelin.

$C_3H_5N_5O.HNO_3$. Lange, quadratische Säulen (L.). Nadeln (BYK, J. pr. [2] 20, 345). $C_3H_5N_5O.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Die Lösung des Ammelins in conc. Ammoniak giebt mit $AgNO_3$ einen pulvrigen Niederschlag $Ag.C_3H_4N_5O$ (LAURENT, GERHARDT, Berz. Jahresb. 27, 72). Der pulvrige Niederschlag hat die Formel $C_3H_5N_5O.Ag(OH)$. Leicht löslich in Ammoniak (BYK).

Triäthylammelin $C_9H_{17}N_5O = C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Triäthylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, B. 2, 604). — Syrup. — $(C_9H_{17}N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Melanurensäure (vrgl. Ammelid) $C_3H_4N_4O_2 = NH:C\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Melam oder Ammelin mit conc. Schwefelsäure (LIEBIG, A. 10, 30; GABRIEL, B. 8, 1166; JÄGER, B. 9, 1556). Bei der langsamen Destillation von Harnstoff (LIEBIG, WÖHLER, A. 54, 371; LAURENT, GERHARDT, A. ch. [2] 19, 93; DRECHSEL, J. pr. [2] 11, 289). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf NH_3 (BOUCHARDAT, A. 154, 355). Beim Erhitzen von Cyanamid mit Bromcyan auf 100° (CECH, DEHMEL, B. 11, 250). — Kreideähnliches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Ammoniak und Säuren. Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Cyanursäure. Geht beim Erhitzen in einem Strome feuchter Kohlensäure in Cyanamid über (DRECHSEL). Verbindet sich leicht mit Säuren, gut krystallisirte Salze bildend (GABRIEL, JÄGER).

$C_3H_4N_4O_2.HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $C_3H_4N_4O_2.HNO_3$. Glänzende Schuppen. — Ag. $C_3H_3N_4O_2$. *Bildung.* Wird durch Fällen einer Lösung von Melanurensäure in conc. NH_3 mit $AgNO_3$ erhalten (LAURENT, GERHARDT). Aus der Lösung von Melanurensäure in verdünnter Kalilauge wird durch $AgNO_3$ ein Salz $Ag_2.C_3H_2N_4O_2$ (?) gefällt (LIEBIG, A. 95, 266).

Melanurensäureäther (?). Die Amidocyanursäureäther $C_3H_2(CH_3)_2N_4O_2$ und $C_3H_2(C_2H_5)_2N_4O_2$ (S. 694) sind vielleicht als Melanurensäureäther zu betrachten.

Thiomelanurensäure $C_3H_4N_4S_2$ — s. S. 705.

Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. Nach LIEBIG (*A.* 10, 30) soll bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Melam oder Ammelin Ammelid entstehen. Uebereinstimmende Versuche von GABRIEL und JÄGER führten zum Resultat, dass bei dieser Reaktion kein Körper $C_6H_9N_9O_3$, sondern Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ gebildet wird, identisch mit dem Zersetzungsprodukte des Harnstoffes in der Hitze.

Eine andere Bildungsweise des Ammelids $C_6H_9N_9O_3$ besteht im Erhitzen von salpetersaurem Ammelin, bis die anfangs breiig gewordene Masse wieder fest wird (LIEBIG; KNAPP, *A.* 21, 244). Dieses Produkt bildet ein weifses Pulver, das sich nicht in Wasser löst, aber leicht in Säuren und Kali, sehr wenig in NH_3 (Melanurensäure löst sich leicht in NH_3. LIEBIG, *A.* 95, 266). Bei anhaltendem Kochen mit Säuren zerfällt es in NH_3 und Cyanursäure. Das Ammelid giebt mit HCl oder H_2SO_4 keine krystallisirte Verbindung (KNAPP). Aus der salpetersauren Lösung werden gar keine oder undeutliche Krystalle erhalten (GABRIEL). (Unterschied von Melanurensäure). — Mit $AgNO_3$ erhielt KNAPP Krystalle der Verbindung $C_6H_9N_9O_3.2AgNO_3$. Durch NH_3 wird daraus ein Niederschlag $Ag_2.C_6H_7N_9O_3$ gefällt, der sich leicht in NH_3 und in HNO_3 löst. —

Mellonkalium zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge zunächst in Cyamelursäure, deren Kaliumsalz auskrystallisirt, und in Ammelid, welches aus dem Filtrate vom cyamelursauren Kalium durch Salmiak ausgefällt werden kann (HENNEBERG, *A.* 73, 246; LIEBIG, *A.* 95, 269). Durch weiteres Kochen mit Kalilauge zerfällt das Ammelid in Melanurensäure und NH_3. — $C_6H_9N_9O_3 + H_2O = 2C_3H_4N_4O_2 + NH_3$. Dieses Ammelid spaltet sich schliefslich in NH_3 und Cyanursäure. Mit $AgNO_3$ giebt es die Verbindung $C_6H_9N_9O_3.2AgNO_3$.

Ammelid $C_6H_9N_9O_3$ ist noch in folgenden Reaktionen beobachtet worden:

1) Beim Erhitzen von Isuretin CH_4N_2O über den Schmelzpunkt (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 300). Das Präparat hatte die von LIEBIG angegebenen Eigenschaften. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure lieferte es Cyanursäure.

2) Beim Uebergiefsen von Cyanamid mit wenig Schwefelsäure von 65% (BAUMANN, *B.* 6, 1373). $6CN.NH_2 + 3H_2O + 3H_2SO_4 = C_6H_9N_9O_3 + 3(NH_4)_2SO_4$. Es wird nur ein kleiner Theil Cyanamid in Ammelid übergeführt. Wendet man überschüssige Schwefelsäure an, so entsteht überhaupt kein Ammelid, sondern Harnstoff und Dicyandiamid.

3) Durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Jodcyan auf 140—150° erhielt POENSGEN (*A.* 128, 339) ein unlösliches, amorphes Pulver, das er für Cyanharnstoff $C_2H_3N_3O$ erklärte. HALLWACHS (*A.* 153, 294) und besonders SCHMIDT (*J. pr.* [2] 5, 36) zeigten aber, dass Cyanharnstoff mit Ammelid identisch ist. $3C_2H_3N_3O = C_6H_9N_9O_3$. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Säure wird „Cyanharnstoff" in Cyanursäure übergeführt.

Chlorocyanamid $C_3H_4ClN_5 = NH : C\left\langle\begin{matrix} N = CCl \\ NH - C(NH) \end{matrix}\right\rangle NH$ (NENCKI, *B.* 9, 247). *Bildung.* Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Cyanurchlorid (LIEBIG, *A.* 10, 43; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 90; 20, 98). $C_3N_3Cl_3 + 4NH_3 = C_3H_4ClN_5 + 2NH_4Cl$. — Pulver, wenig löslich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in HCl, NH_4Cl und Mellon. Löst sich beim Erwärmen in verdünnter Kalilauge, dabei in HCl und Ammelin (?) zerfallend. $C_3H_4ClN_5 + H_2O = HCl + C_3H_5N_5O$.

Mellon $C_6H_3N_9 = [(CN)_2.NH]_3$. *Bildung.* Bei sehr gelindem Glühen von Pseudoschwefelcyan, Rhodanquecksilber, Rhodanammonium, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Chlorcyanamid, Cyanamid (LIEBIG, *A.* 10, 4; 50, 342; — LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 85; VÖLCKEL, *P.* 61, 375). In den meisten (oder allen?) der oben angeführten Fälle entsteht zunächst Melam, und dieses zerfällt weiter in NH_3 und Mellon. $C_6H_9N_{11} = C_6H_3N_9 + 2NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt Chlorocyanamid, so lange noch HCl und NH_4Cl entweichen; man erhitzt Ammelin oder Ammelid, bis kein NH_3 mehr entweicht. — Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien. Zerfällt beim Glühen in Stickstoff, Cyan und Blausäure. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Mellonkalium. Liefert beim Kochen mit Salpetersänre Cyanilsäure $C_3H_3N_3O_3$ und NH_3.

Mellonwasserstoff $C_9H_3N_{13}$. *Bildung.* Mellonkalium entsteht beim Kochen von Mellon mit Kalilauge: $3C_6H_3N_9 + 6H_2O = 2C_9K_3N_{13} + NH_3 + 6H_2O$; — beim Schmelzen von Rhodankalium mit Melam, Mellon, $SbCl_3.13KCNS = K_3.C_9N_{13} + 5K_2S + CS_2$ (LIEBIG). *Darstellung.* Man schmilzt in einer Porzellanschale 7 Thle. KCNS und giefst allmählich

3 Thle. frisch geschmolzenes Antimonchlorür $SbCl_3$ ein. Die ausbrechende Flamme wird jedesmal durch Aufstülpen einer Schale erstickt. Die erhaltene, rothbraune Masse zerreibt man und erhitzt sie unter Umrühren so lange in einem eisernen Tiegel, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons sich in der breiartig erweichten Masse am Boden gesammelt hat. Dann laugt man die Masse mit Wasser aus, filtrirt, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, filtrirt und lässt erkalten. Die Krystalle von Mellonkalium werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 271). — Man erhitzt Melam, bis Gasentwickelung aufhört, und schmelzt den Rückstand mit Pottasche. Das Produkt wird aus Wasser, unter Zusatz von etwas Essigsäure, umkrystallisirt (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29). — Die freie Mellonwasserstoffsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese Lösung reagirt stark sauer, zerlegt Carbonate, zersetzt sich aber beim Concentriren selbst im Vacuum, unter Abscheidung von Flocken (LIEBIG, *A.* 95, 270). Kocht man Mellonkalium mit Kalilauge, so zerfällt es zunächst in Cyamelursäure, Ammelid und NH_3; dann spaltet sich das Ammelid in NH_3 und Melanurensäure und zuletzt in Cyanursäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Mellonkalium in NH_4Cl, KCl und Cyanursäure zerlegt. Mellonwasserstoff ist eine dreibasische Säure (LIEBIG, *A.* 95, 273).

$K_3.C_9N_{13} + 5H_2O$. Sehr feine, seidenglänzende Nadeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2,5 Thle. trocknes Mellonkalium. Weit leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Entwickelt beim Erhitzen Stickstoff und Cyan und hinterlässt Cyankalium. — $K_2H.C_9N_{13}$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer warmgesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Volum conc. Essigsäure. — Schiefrhombische Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in neutrales und Monokaliumsalz. — $KH_2.C_9N_{13}$. Kreideartiger Niederschlag, der erhalten wird durch Eingießen einer mäßig verdünnten Lösung des neutralen Salzes in warme, verdünnte Salzsäure. — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, mit saurer Reaktion; leicht löslich in Kaliumacetat. — $Ca_3(C_9N_{13})_2 + 4H_2O$ (LIEBIG, *A.* 50, 362). — $Ba_3(C_9N_{13})_2 + 6H_2O$. Dicker Niederschlag, löslich in viel heißem Wasser und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend (*A.* 50, 362). — Das Quecksilbersalz bildet einen körnigen Niederschlag, der sich leicht in verdünnter Blausäure löst. — $Cu_3(C_9N_{13})_2 + 5H_2O$. Grüner Niederschlag (*A.* 50, 363). — $Ag_3.C_9N_{13}$. Weißer Niederschlag. Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von Silber und Paracyan.

Cyamelursäure $C_6H_3N_7O_3 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Mellonkalium zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in cyamelursaures Kalium und Ammoniak (HENNEBERG, *A.* 73, 235). $2K_3.C_9N_{13} + 3KHO + 6H_2O = 3K_3.C_6N_7O_3 + 5NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt Melam so lange noch Gase entweichen, und löst den Rückstand in heißer, concentrirter Kalilauge (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 30). — Die freie Säure kann durch Fällen des Kaliumsalzes mit Salzsäure erhalten werden. Sie bildet ein weißes Pulver, löslich in 420 Thln. Wasser bei 17°. Starke, dreibasische Säure, zerlegt Carbonate. Geht beim Kochen mit Salpetersäure in Cyanursäure (oder Cyanilsäure?) über. Liefert beim Erhitzen Cyansäure, Cyanursäure und hinterlässt Mellon.

$K_3.C_6N_7O_3 + 3H_2O$ (LIEBIG, *A.* 95, 281). Lange Nadeln. Löslich in 7,4 Thln. Wasser von 18°, in 1—2 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. — $KH_2.C_6N_7O_3 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure erhalten. — Dünne Blättchen. Reagirt sauer. — $Ba_3(C_6N_7O_3)_2 + H_2O$ (bei 120°) Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_3.C_6N_7O_3$. Käsiger, amorpher Niederschlag.

Cyanphosphor $P(CN)_3$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von Cyansilber mit Phosphorchlorür PCl_3 auf 130—140° (HÜBNER, WEHRHANE, *A.* 123, 279). Der gebildete Cyanphosphor wird aus dem Oelbade im Kohlensäurestrome abdestillirt. — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 200°. Entzündet sich schon bei Berührung mit einem erwärmten Glasstabe. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, PCl_3, CS_2 und Aether. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Blausäure und phosphorige Säure. Setzt sich mit Alkoholen um in HCy und Phosphorigesäureester.

Cyanäthylphosphid $C_2H_5.P.HCN$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer ätherischen Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf 100° (DARMSTÄDTER, HENNINGER, *B.* 3, 179). $CNCl + PH_3 + (C_2H_5)_2O = C_2H_5.PHCN + HCl + C_2H_5Cl$. — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 49—50°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Rhodanphosphor $P(CNS)_3$. *Darstellung.* Man mengt 5 Thle. Rhodanblei mit gleich viel Sand, giebt 1 Thl. PCl_3 hinzu und destillirt das Produkt ab (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 349). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen. Fängt bei 260—270° zu kochen an und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abgabe von CS_2. Spec. Gew. = 1,625 bei 18°. Löslich in Alkohol

Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, CS_2. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt in phosphorige Säure und Rhodanwasserstoff.

Rhodanarsen $As(CNS)_3$. *Darstellung.* Entsteht in sehr kleiner Menge aus $AsCl_3$ und Rhodanblei (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 351). — Krystalle. Völlig unlöslich in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, Chlorschwefel, Ligroïn. Zerfällt mit Wasser in arsenige Säure und Rhodanwasserstoff.

Rhodansilicium $Si(CNS)_4$. *Darstellung.* Man übergiefst 65 Thle. Rhodanblei mit 18 Thln. Chlorsilicium und destillirt das Produkt (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 343). — Lange, farblose Prismen. Schmelzp.: 142°; siedet unzersetzt gegen 300°. Unlöslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6. Löslich in einer Lösung von Rhodanwasserstoff in Benzol. Der erhitzte Dampf entzündet sich an der Luft und brennt mit violetter Flamme. Färbt Papier, Kork, die Haut u. s. w. roth. Zersetzt sich mit Wasser ruhig in Kieselerde und Cyanwasserstoff. Trocknes Ammoniakgas scheint nicht einzuwirken. Mit absolutem Alkohol entsteht sehr rasch Kieselsäureester und Rhodanwasserstoff.

E. Derivate der Kohlensäure.

1. Kohlensäure. Das Hydrat der Kohlensäure CH_2O_3 ist unbekannt. Der Formel nach bildet diese Säure das erste Glied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$. Die Kohlensäure weicht aber in ihrem Verhalten mehrfach von den homologen Säuren ab. Während letztere zweiatomig-einbasische Säuren sind, verhält sich die Kohlensäure, den Basen gegenüber, durchaus wie eine zweibasische Säure. Sie bildet neutrale $Mé_2CO_3$, saure $MéH.CO_3$ und Doppelsalze $MéMé_1.CO_3$. Die Salze der Kohlensäure pflegen in der Mineralchemie abgehandelt zu werden. Wir haben es in der organischen Chemie nur mit den Kohlensäureestern zu thun.

Kohlensäureester $R_2.CO_3$. Man unterscheidet neutrale Ester $R_2.CO_3$ und saure Ester $RH.CO_3$. Die neutralen Kohlensäureester bilden sich bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbercarbonat (CLERMONT, *A.* 91, 375); bei der Einwirkung von Natrium, Kalium (ETTLING, *A.* 19, 17) oder von Natriumalkoholat (GEUTHER, *Z.* 1868, 656) auf Oxalsäureester. $C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2$. Mit trocknem Natriumalkoholat wird mehr Kohlensäureester erhalten, weil bei Anwendung von alkoholhaltigem Material daneben kohlensaures und oxalsaures Natron, sowie viel Aether, gebildet werden. 1 Mol. C_2H_5NaO vermag bis zu 4 Mol. Oxalester in CO und Kohlensäureester zu zerlegen. Mit 1 Mol. trocknem Kaliumäthylat werden sogar bis zu 6 Mol. Oxalester zerlegt (CRANSTON, DITTMAR, *Z.* 1870, 4). — Die Kohlensäureester werden am besten dargestellt durch Eintröpfeln von Chlorameisensäureester in Natriumalkoholate (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 353; ROESE, *A.* 205, 230). Für den Kohlensäureäthylester $(C_2H_5)_2CO_3$ sind noch folgende Bildungsweisen bekannt, welche gewiss auch bei den homologen Estern ausführbar sein werden: 1) Eine Lösung von Chlorcyan in absolutem Alkohol hält, nach einigen Tagen, Kohlensäureester, Carbaminsäureester und etwas Chloräthyl; gleichzeitig fällt NH_4Cl aus. $3C_2H_5.OH + CNCl = CO_3(C_2H_5)_2 + C_2H_5Cl + NH_3$ (WÜRTZ, *A.* 79, 286). — 2) Beim Glühen von ätherschwefelsaurem Kalium mit äthylkohlensaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1851, 512). $C_2H_5.SO_4K + C_2H_5.CO_3K = CO_3(C_2H_5)_2 + K_2SO_4$. — 3) Orthoameisenäther wird von Brom schon in der Kälte zerlegt (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 165). $2CH(OC_2H_5)_3 + Br_2 = (C_2H_5)_2CO_3 + CHO_2.(C_2H_5) + 2C_2H_5Br + C_2H_5(OH)$.

Methylester $(CH_3)_2.CO_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Bleioxyd (COUNCLER, *B.* 13, 1698). — Siedep.: 90,6° (cor.) (ROESE, *A.* 205, 231); 91° bei 732 mm (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 357). Spec. Gew. = 1,069 bei 22° (C.); 1,065 bei 17° (R.). Erstarrt unter 0° zu eisähnlichen Krystallen, die bei + 0,5° schmelzen (R.). Unlöslich in Wasser.

Perchlormethylester $(CCl_3)_2.CO_3$. *Darstellung.* Durch Chloriren des Methylesters an der Sonne (COUNCLER). — Erstickend riechende Krystalle. Schmelzp.: 78—79°. Destillirt unzersetzt.

Aethylester $(C_2H_5)_2CO_3$. Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 125,8° (cor.); spec. Gew. = 0,9780 bei 20° (KOPP, *A.* 95, 325); Siedep.: 126—126,4° bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,9762 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 23). Brechungsvermögen: SCHRAUF, *J.* 1868, 117. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 120° in Aether und äthylkohlensaures Natrium (GEUTHER, *Z.* 1868, 658). $3CO_3(C_2H_5)_2$

$+ 2Na = CO + 2C_2H_5.CO_3Na + 2(C_2H_5)_2O$. — Liefert beim Erwärmen mit Brom Bromäthyl und Bromal, neben CO_2 (LADENBURG, WICHELHAUS). — Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und bei 180° Harnstoff $CO(NH_2)_2$ (NATANSON, *A.* 98, 287). PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $(C_2H_5)_2CO_3 + PCl_5 = C_2H_5Cl + ClCO_2.C_2H_5 + POCl_3$ (GEUTHER, *A.* 205, 247).

Tetrachlorkohlensäureester $C_5H_6Cl_4O_3 = CO_3(C_2H_3Cl_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in Kohlensäureester, zuletzt bei 70—80° (CAHOURS, *A.* 47, 293). — Flüssig. Unlöslich in Wasser; nicht unzersetzt flüchtig.

Perchlorkohlensäureester $C_5Cl_{10}O_3 = CO_3(C_2Cl_5)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Chloriren von Kohlensäureester im Sonnenlicht (CAHOURS). — Nadeln. Schmelzp.: 85—86° (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 26, 759). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in CO_2, Chlorkohlenstoff und Trichloracetylchlorid. $C_5Cl_{10}O_3 = CO_2 + C_2Cl_6 + CCl_3.COCl$ (M.). — Zerfällt mit wässrigem Kali in HCl, Ameisensäure und Kohlensäure (M.). $C_5Cl_{10}O_3 + 18KOH = 10KCl + 2CHO_2.K + 3K_2CO_3 + 8H_2O$. — Löst sich in Weingeist, dabei theilweise in Kohlensäureester und Trichloressigester übergehend (M.). $C_5Cl_{10}O_3 + 4C_2H_5.OH = CO_3(C_2H_5)_2 + 2C_2Cl_3O_2.C_2H_5 + 4HCl$. — Absorbirt Ammoniakgas unter Bildung von Salmiak und Chlorcarbäthamid; mit wässrigem Ammoniak entstehen Chlorcarbäthamid und chlorcarbäthamsaures Ammoniak.

Chlorcarbäthamid $C_5H_4Cl_7N_3O_2$ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von Perchlorkohlensäureester (oder Perchlorbernsteinsäureester) mit Ammoniakgas in der Kälte (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 26, 760). $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 = C_5H_4Cl_7N_3O_2 + 3NH_4Cl + H_2O$. — Schuppen. Schmelzp.: 138—140°; Siedep.: 260°. Lässt sich bei raschem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali nur in der Wärme Ammoniak.

Chlorcarbäthamsäure $C_5H_4Cl_7NO_5$. *Bildung.* Man erhält das Ammoniaksalz $C_5H_2Cl_7NO_5(NH_4)_2$ durch Digeriren von Perchlorkohlensäureester mit wässrigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Vacuum (MALAGUTI). $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 + 2H_2O = C_5H_2Cl_7NO_5(NH_4)_2 + 3NH_4Cl$. — Das Salz bildet Schuppen, die bei 35—37° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Orthokohlensäureäther $C_9H_{20}O_4 = C(OC_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriumalkoholat. $C(NO_2)Cl_3 + 4NaC_2H_5O = C(OC_2H_5)_4 + 3NaCl + NaNO_2$ (BASSET, *A.* 132, 54). Der Methyläther $C(OCH_3)_4$ existirt nicht (ROESE, *A.* 205, 254). — *Darstellung.* Man übergiefst 40 g Chlorpikrin mit 300 g absolutem Alkohol, erhitzt zum Kochen und trägt, in Portionen von 1/2 g, 24 g Natrium ein. Man destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,925. Scheidet beim Kochen mit alkoholischem Kali Kaliumcarbonat ab. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100° entstehen Kohlensäureester und Borsäureester $(C_2H_5)_2B_4O_7$. — Brom wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt Kohlensäureester, Bromäthyl und wenig Bromal (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 166).

Aethylkohlensäure $C_2H_5.CO_3H$. Nicht im freien Zustande bekannt. — Man erhält das Kaliumsalz $C_2H_5.CO_3H$ beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol (DUMAS, PELIGOT, *A.* 35, 284). Das Salz ist krystallinisch, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Von Wasser wird es zerlegt in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali. Entwickelt beim Glühen brennbare Gase [Aether $(C_2H_5)_2O$?]. — Das Natriumsalz $C_2H_5.CO_3Na$ erhält man durch Einleiten von CO_2 in Natriumalkoholat (BEILSTEIN, *A.* 112, 124).

Methyläthylester $C_4H_8O_3 = CH_3.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren von methylkohlensaurem Kalium $CH_3.CO_3K$ mit äthylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *A.* 79, 91). — Beim Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit Natriummethylat oder von Chlorameisensäuremethylester mit Natriumalkoholat (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 354; ROESE). — Siedep.: 109,2° (cor.); spec. Gew. = 1,002 bei 27° (R.).

Propylester $(C_3H_7)_2CO_3$. Siedep.: 168,2° (cor.); spec. Gew. = 0,949 bei 17° (ROESE), = 0,968 bei 22° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Propylorthoäther $C_{13}H_{28}O_4 = C(OC_3H_7)_4$. Siedep.: 224,2° (cor.); spec. Gew. = 0,911 bei 8° (ROESE).

Methylpropylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CO_3.C_3H_7$. Siedep.: 130,8° (cor.); spec. Gew. = 0,978 bei 27° (ROESE).

Normalbutylester $(C_4H_9)_2CO_3$. Siedep.: 207° (cor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9407 bei 0°; = 0,9244 bei 20°; = 0,9111 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 112).

Isobutylorthoäther $C_{17}H_{36}O = C(OC_4H_9)_4$. Siedep.: 244,9° (cor.); spec. Gew. = 0,900 bei 8° (ROESE).

Isobutylester $(C_4H_9)_2.CO_3$. Siedep.: 190° (WÜRTZ, *A.* 93, 119); 190,3° (cor.); spec. Gew. = 0,919 bei 15° (ROESE).

Methylisobutylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CO_3.C_4H_9$. Siedep.: 143,6° (cor.): spec. Gew. = 0,951 bei 27° (ROESE).

Aethylisobutylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_4H_9$. Siedep.: 160,1° (cor.); spec. Gew. = 0,931 bei 27° (ROESE).

Isoamylester $(C_5H_{11})_2.CO_3$. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 0,9065 bei 15,5° (BRUCE, *A.* 85, 16); Siedep. 228,7° (cor.); spec. Gew. = 0,912 bei 15° (ROESE).

Aethylisoamylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 182,3° (cor.); spec. Gew. = 0,924 bei 27° (ROESE). Bildet mit PCl_5 Aethylchlorid, $POCl_3$ und Chlorameisensäureisoamylester.

Verbindungen von Kohlensäure mit Säuren. **Carboglykolsäureester** $C_7H_{12}O_5 = (C_2H_5O).CO.OCH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glykolsäureäthylester mit Chlorameisensäureester auf 100° (HEINTZ, *A.* 154, 264). $ClCO_2.C_2H_5 + CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 = (C_2H_5).CO_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Daneben entstehen HCl, Glykolid $C_2H_2O_2$ und Kohlensäureester. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 240°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Erden in Alkohol und carboglykolsaure Salze, die aber sehr unbeständig sind und sich leicht in kohlensaures und glykolsaures Salz spalten.

Carbodiglykolsäureäthylester $C_9H_{14}O_7 = CO(OCH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bleibt mit $COCl_2$ gesättigter Glykolsäureäthylester einige Zeit stehen, so scheidet sich Glykolid aus, während Chlorameisenster und Carbodiglykolsäureester gelöst bleiben (HEINTZ, *A.* 154, 258). I. $CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 + CO.Cl_2 = Cl.CO_2.C_2H_5 + HCl + \begin{matrix}CH_2\\ CO\end{matrix}\!\!>\!O$ (Glykolid); und II. $2CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 + COCl_2 = CO(OCH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + 2HCl$. — Dickflüssig. Siedep.: 280°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Verseifen mit Erden entstehen zunächst Salze der Carbodiglykolsäure, doch zerfallen dieselben äufserst leicht in kohlensaure und glykolsaure Salze.

2. Kohlenoxyd CO. *Bildung.* Beim Verbrennen von Kohle oder von organischen Substanzen an der Luft; beim Glühen vieler organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen bei Luftabschluss (daher im Leuchtgase); beim Glühen reducirbarer Metalloxyde (ZnO, Fe_2O_3 ...) mit Kohle; Kohlensäure wird in hoher Temperatur von Kohle, Eisen und Zink zu Kohlenoxyd reducirt. Kohlensäure zerfällt bei 1300° zum Theil in CO und Sauerstoff (DEVILLE, *J.* 1863, 31), und ebenso durch den Induktionsfunken (HOFMANN, BUFF, *A.* 113, 140; DEVILLE, *J.* 1865, 61). Beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen entsteht ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure („Wassergas"), wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen: I. $2H_2O + C = CO_2 + H_2$; — II. $CO_2 + C = 2CO$ (LONG, *A.* 192, 288). Auch beim Durchleiten von CO_2 und H_2S durch eine glühende Röhre entsteht Kohlenoxyd: $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$ (KÖHLER, *B.* 11, 205). — Oxalsäure zerfällt beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 in Kohlenoxyd und Kohlensäure. $C_2H_2O_4 = CO + CO_2H_2O$. Ameisensäure oder Formiate entwickeln mit conc. Schwefelsäure reines Kohlenoxydgas. $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Ebenso gelbes Blutlaugensalz: $4KCN.Fe(CN)_2 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$. — Bei der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallussäure und Kalilauge tritt Kohlenoxyd auf (CALVERT; CLOËZ; BOUSSINGAULT, *J.* 1863, 389). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz mit 8—10 Thln. conc. Schwefelsäure (FOWNES, *A.* 48, 38). Anfangs tritt hierbei etwas schweflige Säure (und CO_2) auf, dann entweicht reines Kohlenoxyd (GRIMM, RAMDOHR, *A.* 98, 128). — Man erwärmt (gleiche Moleküle) Glycerin und krystallisirte Oxalsäure auf 100° und erhitzt dann das gebildete Glycerinmonoformin auf 135°. Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen. — Gas. Sehr giftig. Wird auf — 29° abgekühltes und unter einem Druck von 300 Atm. befindliches Kohlenoxyd plötzlich ausgedehnt, so verflüssigt es sich (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Spec. Gew. = 0,9674. 1 Vol. Wasser absorbirt bei t° 0,032 874 — 0,000 816 32. t + 0,000 0164 21. t^2 Vol. Kohlenoxyd (BUNSEN, *A.* 93, 17). 1 Vol. Alkohol (spec. Gew. = 0,792 bei 20°) absorbirt zwischen 0—25° 0,20443 Vol. CO (CARIUS, *A.* 94, 135). Wasserfreie Blausäure absorbirt in niederer Temperatur lebhaft Kohlenoxyd (BÖTTINGER, *B.* 10, 1122). — Zerfällt bei höherer Temperatur zum Theil in Kohle und Kohlensäure (DEVILLE, *J.* 1864, 128), selbst in Gegenwart von Kohle (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Die gleiche Zerlegung erfolgt langsam durch den elektrischen Funkenstrom; sie ist vollständig, sobald die gebildete Kohlensäure entfernt wird (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Bei Glüh-

hitze wird Kohlenoxyd von Kalium, Natrium und Eisen reducirt. Bei hoher Temperatur ist das Kohlenoxyd selbst ein kräftiges Reduktionsmittel: es reducirt CuO, PbO, u. s. w. (aber nicht ZnO) zu Metallen; die Sulfate der Alkalien und Erden gehen in Sulfide über u. s. w. (STAMMER, *A.* 80, 243). — Beim Erhitzen von Natriumamid in Kohlenoxydgas entsteht Cyannatrium: $NaNH_2 + CO = NaCN + H_2O$ (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 91). Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlorschwefel, Platinchlorür. Es verbindet sich beim Erwärmen mit festem Aetzkali zu Kaliumformiat: $CO + KHO = CHO_2K$ (BERTHELOT, *A.* 97, 125). Die Gegenwart von Alkohol befördert die Absorption; auch mit den alkalischen Erden verbindet sich Kohlenoxyd zu Formiaten (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 61, 463; vrgl. übrigens *Bl.* 5, 1). In höherer Temperatur (160—200°) lagert sich CO an Natriumalkoholate an und erzeugt Säuren $C_nH_{2n}O_2$($CH_3ONa + CO = C_2H_3O_2Na$). Ist dem Alkoholat noch ein Salz beigemengt (Natriumacetat u. s. w.), so entstehen gleichzeitig kohlenstoffreichere Säuren, ungesättigte Säuren und Ketone (gesättigte und ungesättigte). — Natriumäthyl und CO vereinigen sich zu Diäthylketon $CO(C_2H_5)_2$. — Kohlenoxyd verbindet sich mit Hämoglobin. — Kohlenoxyd wird von salzsaurem Kupferchlorür leicht absorbirt (LEBLANC, *J.* 1850, 253).

Spektrum des Kohlenoxyds: CIAMICIAN, *M.* 1, 636.

Nachweis von Kohlenoxyd. In der Gasanalyse wird das Kohlenoxyd durch salzsaure Kupferchlorürlösung absorbirt. — In der Zimmerluft lassen sich kleine Mengen Kohlenoxyd dadurch nachweisen, dass man die Luft durch stark verdünntes Blut leitet, mit der Luft schüttelt und dann im Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobin beobachtet. Auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium bleiben die Absorptionsstreifen des Kohlenoxydblutes unverändert, während die Streifen des reinen Blutes dadurch verschwinden (VOGEL, *B.* 10, 792; 11, 235). Bei sehr geringem Kohlenoxydgehalt müssen 10 Liter Luft angewendet werden. In solcher Luft lässt man eine Maus 1—2 Stunden athmen und untersucht dann das Blut des Thieres spektroskopisch. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,03 % CO nachweisen (HEMPEL, *Fr.* 18, 399).

Kohlenoxyd und Metallsalze. $3CO.4Cu_2Cl_2 + 7H_2O$ (oder $CO.Cu_2Cl_2 + 2H_2O$). *Bildung.* Beim Einleiten von CO in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 352). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verändert sich rasch an der Luft. Zerfällt mit Wasser unter Abscheidung von Cu_2Cl_2.

Carbonylchloroplatinit $CO.PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Di- und Sesquicarbonylchloroplatinit, bei 250°, im Kohlensäurestrome (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 3..). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Lässt sich bei 240° im Kohlensäurestrome sublimiren. Zerfällt bei 300—400° in Platin und $CO.Cl_2$. Unzersetzt löslich in heißem Chlorkohlenstoff CCl_4. Wird von Wasser in CO_2, HCl und Platin zersetzt. Mit Alkohol entsteht Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$. Verbindet sich mit CO bei 150° zu Dicarbonyl- und bei 2..° zu Sesquicarbonyl-Chloroplatinit. — Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von $CO.PtCl_2$ in CCl_4, so scheiden sich hellgelbe Flocken der Verbindung $CO.PtCl_2.2NH_3$ aus. Diese zersetzt sich beim Schmelzen und zerfällt mit Wasser in Salmiak, Platin und Kohlensäure (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

Dicarbonylchloroplatinit $2CO.PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Sesquiverbindung, wenn man Platinschwamm bei 250° mit Chlor sättigt und dann Kohlenoxyd darüber leitet. Wird dies Rohprodukt im Strome von Kohlenoxydgas auf 150° erhitzt, so sublimirt langsam das Dicarbonylchloroplatinit (SCHÜTZENBERGER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 142°. Geht bei 210°, unter Verlust von CO, in Sesquicarbonylchloroplatinit über. Wird von Wasser in Platin, CO, CO_2 und HCl zersetzt. — Ammoniak, in eine Lösung der Verbindung in CCl_4 geleitet, scheidet einen Niederschlag $2CO.PtCl_2.2NH_3$ aus (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

Sesquicarbonylchloroplatinit $3CO.2PtCl_2$. *Bildung.* Siehe Dicarbonylchloroplatinit. Behandelt man das Rohprodukt mit Chlorkohlenstoff CCl_4, so nimmt dieser das in CCl_4 viel leichter lösliche Sesquicarbonylchlorplatinit zunächst auf (SCHÜTZENBERGER). — Feine, gelbe Nadeln (aus CCl_4). Schmelzp.: 130°. Zerfällt bei 250° unter Abgabe von CO in $CO.PtCl_2$. — Zerfällt mit Wasser in Platin, CO, CO_2 und HCl.

Carbonylchloroplatinit absorbirt bei 95° Aethylen und bildet einen gelben, festen Körper $C_2H_4.CO.PtCl_2$ (?). Erhitzt man wenig über 95°, so entweicht HCl, und, es hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Produkt $C_2H_3Cl.Pt.CO$, das in Wasser unlöslich ist und davon nicht zersetzt wird (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

$CO.PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Eine Lösung der Verbindung $PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$ (S. 13..) in absolutem Aether oder in Benzol absorbirt langsam Kohlenoxydgas unter Bildung eines hellgelben Oeles, das sich in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser löst. Zersetzt sich mit Wasser langsam in CO_2 und HCl (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* 18, 104).

Kohlensuboxyd C_4O_3 (?). *Bildung.* Entsteht, neben einer Verbindung C_5O_4, bei der dunklen elektrischen Entladung durch Kohlenoxyd (BRODIE, *A.* 169, 271; BERTHELOT,

Bl. 26, 102). — Amorph, braun, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verliert im Stickstoffstrome, auf 300—400° erhitzt, Kohlenoxyd und geht in ein dunkelbraunes Oxyd $C_{16}O_6$ über. Giebt mit Barytwasser, Blei- und Silberlösungen amorphe, braune Niederschläge. — Findet die elektrische Strömung in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt, so entsteht ein Condensationsprodukt $(C_4H_6O_3)_x$, neben etwas Aethan (BERTHELOT). BRODIE beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung von Sumpfgas, CO_2 und wenig Ameisensäure.

Kohlenoxydkalium $(CO.K)_x = (CO.K)_{10}$ (?). *Bildung.* Kalium verbindet sich bei 80° mit Kohlenoxyd zu der Verbindung K.CO (BRODIE, *A.* 113, 358). Derselbe Körper entsteht als Nebenprodukt („schwarze Masse") bei der Kaliumbereitung, insofern hierbei Kohlenoxyd und Kalium gleichzeitig auftreten (GMELIN, *P.* 4, 35; LIEBIG, *A.* 11, 182; HELLER, *A.* 24, 2). (Ursache der Explosionen bei der Kaliumbereitung.) — Mattgraue krystallinische Masse. Explodirt äufserst heftig beim Zusammenkommen mit Wasser und auch zuweilen an trockner Luft. Wird von absolutem Alkohol ruhiger zersetzt. Absorbirt an feuchter Luft rasch Sauerstoff und färbt sich dabei grün, dann roth und zuletzt gelb. Es ist dann in krokonsaures Kalium $K_2C_5O_5$ umgewandelt. — Behandelt man die nicht oxydirte Masse mit Salzsäure, so wird Trihydrocarboxylsäure $C_{10}H_{10}O_{10}$ abgeschieden (LERCH, *A.* 124, 20). Dies spricht dafür, dass dem Kohlenoxydkalium mindestens die Molekularformel $(CO.K)_{10}$ zukommt.

Chlorkohlenoxyd (Carbonylchlorid, Phosgen) $CO.Cl_2$. *Bildung.* Gleiche Volume Chlor und Kohlenoxyd verbinden sich rasch an der Sonne (J. DAVY.) — Kohlenoxyd und Chlorkohlenstoff CCl_4, bei 400° über Bimsstein geleitet, erzeugen viel $COCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 383); aus CCl_4 und P_2O_5 bei 200—210° (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 615). $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$. Wendet man überschüssiges Phosphorsäureanhydrid an, so wird immer weniger Phosgen gebildet. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$. — Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr leicht auf Chlorkohlenstoff CCl_4 ein. $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631; ARMSTRONG, *B.* 3, 730). — Aus Chloroform: a) Durch Erhitzen mit $SO_3.HCl$ auf 120°. $CHCl_3 + SO_3HCl = COCl_2 + SO_2 + 2HCl$ (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734); — b) Beim Erwärmen von Chloroform mit Kaliumdichromat und conc. Schwefelsäure. $2CHCl_3 + O_3 = 2CO.Cl_2 + H_2O + Cl_2$ (EMMERLING, LENGYEL, *B.* 2, 547). — Perchlorameisensäuremethylester, durch ein auf 340—350° erhitztes Rohr geleitet, zerfällt fast vollständig in Phosgen. $CClO_2.CCl_3 = 2CO.Cl_2$. Gegen Alkohol verhält sich Perchlorameisensäuremethylester wie das Chlorkohlenoxyd, d. h. es erzeugt damit Chlorameisenester. $CClO_2.CCl_3 + 2C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$. — Bildungswärme (aus $CO + Cl_2$) = 18800 Cal. (BERTHELOT, *J.* 1878, 98). — *Darstellung.* Man leitet Chlor und Kohlenoxyd auf den Boden einer 10 Literflasche aus weifsem Glase und führt die Gase von da in einen zweiten, ebenso grofsen Kolben über (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 5). Anfangs ist Sonnenlicht (oder Magnesiumlicht) nöthig; ist die Reaktion einmal im Gange, so geht sie auch im diffusen Tageslicht weiter. Etwa beigemengtes Chlorgas entfernt man durch Ueberleiten des Gases über Antimon. — Man leitet das Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd durch eine 40 cm lange mit Thierkohle gefüllte Glasröhre. Die Vereinigung erfolgt auch ohne Sonnenlicht (PATERNÒ, *J.* 1878, 229).

Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 8,2° (cor.); spec. Gew.: 1,432 bei 0°, = 1,392 bei 18,6° (gegen Wasser von 4°). — Sehr löslich in Benzol, Eisessig und den meisten flüssigen Kohlenwasserstoffen (BERTHELOT, *A.* 156, 228). Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam zersetzt, rasch von heifsem, unter Bildung von CO_2 und HCl. Löst sich in absolutem Alkohol, damit Chlorameisensäureester bildend. $COCl_2 + C_2H_5.OH = ClCO_2.C_2H_5 + HCl$. (Trotz der symmetrischen Formel Cl.CO.Cl wird doch nur ein Chloratom gegen OC_2H_5 ausgewechselt. In dieser Reaktion stimmt die Kohlensäure ganz mit den homologen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ überein, z. B. Glykolsäurechlorid $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = HCl + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5$.) — Mit Ammoniak liefert Chlorkohlenoxyd: Salmiak, Harnstoff und kleine Mengen von Guanidin, Ammelid und Cyanursäure (BOUCHARDAT, *A.* 154, 354). — Verbindet sich mit Phenol zu chlorameisensaurem und kohlensaurem Phenylester. — Erzeugt mit Bittermandelöl bei 130° Benzylidenchlorid: $C_6H_5.CHO + COCl_2 = C_6H_5.CHCl_2 + CO_2$ — und mit Essigsäure bei 120° Chloracetyl: $COCl_2 + C_2H_3O.OH = C_2H_3OCl + CO_2 + HCl$ (KEMPF, *J. pr.* (2) 1, 402). — In Gegenwart von Chloraluminium tritt das Kohlenoxyd in Wechselwirkung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (FRIEDEL, CRAFTS). $2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl$; — $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$.

Cyanäthylchlorkohlenoxyd $C_2H_5CN + CO.Cl_2$. *Bildung.* Cyanäthyl absorbirt $COCl_2$ unter Wärmeentwickelung (HENKE, *A.* 106, 286). — Flüssig. Wird durch Wasser zersetzt.

Bromkohlenoxyd $COBr_2$: EMMERLING, *B.* 13, 873.

Kohlenoxysulfid COS. *Vorkommen.* In einigen Schwefelquellen (THAN, *A. Spl.*

5, 245). — *Bildung.* Beim Durchleiten eines Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre (THAN); beim Zerlegen von Rhodanwasserstoff mit mässig verdünnter Schwefelsäure. $CNSH + H_2O + H_2SO_4 = COS + NH_4HSO_4$ (THAN). Bei Einwirkung von CO_2 auf siedenden Schwefel. $2CO_2 + 3S = 2COS + SO_2$ (COSSA, *J.* 1868, 161). — Beim Erhitzen von CS_2 mit SO_3HCl auf 100°: $CS_2 + SO_3HCl = COS + HCl + SO_2 + S$ (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734); aus SO_3 und CS_2 bei 100°: $CS_2 + SO_3 = COS + SO_2 + S$ (ARMSTRONG, *B.* 2, 712). Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen und CS_2 über rothglühendes Kupfer entstehen COS, Aethylen und Acetylen (CARNELLEY, *J.* 1875, 258). Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110°, mit Oxamid auf 200°, mit Acetamid auf 210°. $CO(NH_2)_2 + CS_2 = COS + NH_4.CNS$ (LADENBURG, *B.* 1, 273; 2, 271). Beim Ueberleiten H_2S über Isocyansäureäther $2CO.NC_2H_5 + H_2S = COS + CO(NH.C_2H_5)_2$ (LADENBURG, *B.* 2, 30). — Beim Erhitzen von Thiacetsäure $CH_3.COSH$ auf 300° entsteht COS, neben viel H_2S (LADENBURG, *B.* 2, 53). — Beim Schütteln von Senfölen mit conc. Schwefelsäure. $CS.N(C_3H_5) + H_2O = COS + NH_2(C_3H_5)$ (HOFMANN, *B.* 1, 182). — Bildungswärme von COS: 3600 Cal. (mit gasförmigem Schwefel). — 6200 Cal. (mit festem Schwefel) (BERTHELOT, *J.* 1878, 99). — *Darstellung.* In ein erkaltetes Gemisch von 5 Vol. conc. H_2SO_4 und 4 Vol. H_2O trägt man so viel gepulvertes Rhodankalium ein, als die Masse flüssig bleibt. Um beigemengte Gase (HCN, CS_2) zu entfernen, leitet man das Gas über feuchtem Quecksilberoxyd eingeriebene Baumwolle, klein zerschnittenes Kautschuk und dann über $CaCl_2$ (THAN). Um allen Schwefelkohlenstoff zu entfernen, muss man das Gas über Baumwolle leiten, die mit ätherischer Triäthylphosphinlösung getränkt ist (HOFMANN, *B.* 2, 74). — Man leitet CO durch eine schwach glühende Verbrennungsröhre, in deren hinterem Ende sich Schwefelstücke befinden. Das Gas wird durch eine mit Baumwolle gefüllte Vorlage geleitet und dann in alkoholische Kalilauge. Hier scheidet sich das Salz $CSO_2(C_2H_5)K$ aus, das man abfiltrirt und mit HCl zerlegt (SALOMON, *J. pr.* [2] 5, 479).

Nicht unangenehm riechendes Gas. Spec. Gew. = 2,1046. Brennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme. Bildet, mit $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff gemengt, ein explosives Gas. Zerfällt bei Rothglut in CO und Schwefel. Wasser löst das gleiche Volumen; die Lösung schmeckt süfs, hält aber nach einigen Stunden nur noch CO_2 und H_2S. Rascher erfolgt die Zerlegung mit Alkalien oder Erden: in Barytwasser erzeugt COS sofort einen Niederschlag von $BaCO_3$. Gasförmiges oder alkoholisches Ammoniak absorbiren rasch COS und bilden das entsprechende Thiocarbaminsäuresalz $COS.2NH_3$ (Unterschied des Kohlenoxysulfids von Schwefelkohlenstoff, der sich nur langsam mit NH_3 verbindet). Alkoholisches Kali absorbirt COS unter Bildung von $CO_2S(C_2H_5)K$. Chlor und rauchende Salpetersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Bildet mit Stickoxyd kein explosives Gemenge.

3. Schwefelkohlenstoff CS_2. *Bildung* und *Darstellung.* Beim Glühen von Kohle in Schwefeldampf. Bei Rothglut entsteht viel mehr CS_2 als bei Dunkel- oder Hellrothglut (SIDOT, *Bl.* 13, 323). — Reinigung. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird destillirt und das noch stark riechende Destillat mit Quecksilber geschüttelt (SIDOT.). — Man schüttelt den Schwefelkohlenstoff mit $^1/_2$% fein gepulvertem Sublimat, lässt 24 Stunden stehen, giefst ab und destillirt, nach dem Zusatz von 2% geruchlosem Fett (CLOEZ, 1869, 243). Man destillirt zunächst über Palmöl, lässt dann 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen, giefst ab, wäscht mit Wasser und destillirt bei 50—60°. Das Destillat wird wiederholt gewaschen und nochmals destillirt (FRIEDBURG, *B.* 8, 1617; MARQUART, *B.* 9, 127).

Aetherisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 46,2° (REGNAULT); 47° (KOPP, *A.* 96, 305). Spec. Gew.: 1, 2905 bei 0° (KOPP); = 1, 2661 bei (HAAGEN, *Z.* 1868, 100). Siedep.: 46,04° (cor.); spec. Gew. = 1,29215 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.*, 37, 364. Erstarrt nicht bei — 110° (FARADAY). — Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Benzol, absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether. — Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Stehen an der Sonne unter Abscheidung eines braunen Körpers (SC?). Zerfällt bei Rothglut in Schwefel und Kohle: Bildungs- und Zersetzungstemperatur fallen beim Schwefelkohlenstoff nahe zusammen (BERTHELOT, *Bl.* 11, 450). Bei Gegenwart von Kohle ist die Zersetzung eine sehr geringe, und deshalb sind bei Darstellung von CS_2 die Apparate stets ganz mit Kohle gefüllt zu halten (STEIN, *J. pr.* 106, 316). — Sehr brennbar. Entzündet sich bei 149° (FRANKLAND, *J.* 1862, 691) und brennt mit blauer Flamme. Löscht man eine glühende Holzkohle in Aether ab und bringt sie, sobald sie nicht mehr glüht, in CS_2, so wird dieser entzündet (BERTHELOT, *J.* 1857, 120). Viele Metalloxyde werden durch Glühen in CS_2 in Schwefelmetalle verwandelt. — Trocknes Chlor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Chlorschwefel und Chlorschwefelkohlenstoff $CSCl_2$; werden Chlorgas und CS_2 durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff

CCl_4 (KOLBE, *A.* 45, 41). Feuchtes Chlor wirkt in der Kälte schneller wie trocknes und bildet Trichlormethylsulfonchlorid $CCl_3.SO_2Cl$, neben $CSCl_2$ und CCl_4S. Antimonchlorid $SbCl_5$ wirkt lebhaft ein und erzeugt Chlorkohlenstoff, Schwefel und $SbCl_3$ (HOFMANN, *A.* 115, 264) (Darstellung von CCl_4.) — Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Phosgen und Chlorthionyl. $CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2SOCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *B.* 2, 219). PCl_5 ist in der Kälte ohne Wirkung auf CS_2; beim Erhitzen beider Körper im Rohr entstehen Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphorchlorid. $CS_2 + 2PCl_5 = CCl_4 + 2PSCl_3$ (RATHKE, *Z.* 1870, 57). — Jodtrichlorid JCl_3 wirkt lebhaft auf CS_2 ein und erzeugt Chlorkohlenstoff CCl_4, Chlorschwefel und rothe Krystalle $SCl_4.JCl_3$ (WEBER, *J.* 1866, 138). Chlor, in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff geleitet, bildet CCl_4, CCl_4S und $C_2Cl_6S_3$ (RATHKE, *A.* 167, 198). — Brom ist selbst bei Dunkelrothglut ohne Wirkung auf CS_2; beim Erhitzen von CS_2 mit Brom und Jod im Rohr auf 150° wird Bromkohlenstoff gebildet (BOLAS, GROVES, *A.* 156, 61). — Von Vitriolöl wird CS_2 in Schwefel und Kohle gespalten; mit Schwefelsäureanhydrid entstehen Kohlenoxysulfid, SO_2 und Schwefel. — Natriumamalgam scheint aus CS_2 Kohlensubsulfide zu bilden. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird CS_2 zu Thioformaldehyd $(CH_2S)_3$ reducirt. — Gasförmiges Ammoniak wirkt langsam auf CS_2 ein. Mit wässrigem und noch schneller mit alkoholischem Ammoniak entstehen Rhodanammonium und Schwefelammonium. Wahrscheinlich entsteht in dieser Reaktion zunächst thiocarbaminsaures Salz, das sich aber in höherer Temperatur leicht weiter zersetzt (HOFMANN, *J.* 1858, 334). $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2NH_4 = CNS.NH_4 + H_2S$. — CS_2, über erhitztes Natriumamid geleitet, erzeugt Rhodannatrium. $CS_2 + NaNH_2 = CNSNa + H_2S$ (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 92). — In den wässrigen Alkalien löst sich CS_2 langsam unter Bildung von kohlensaurem und thiokohlensaurem Salz. $3CS_2 + 6KHO = K_2CO_3 + K_2CS_3 + 3H_2O$ (BERZELIUS). Mit alkoholischem Kali entsteht xanthogensaures Salz. $CS_2 + KOH + C_2H_5(OH) = (C_2H_5O).CS_2K + H_2O$. — Erden geben beim Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf Sulfide und Carbonate: $3BaO + CS_2 = 2BaS + BaCO_3$ (BERZELIUS). Die Carbonate werden von CS_2 bei Rothglut nur dann angegriffen, wenn dem Schwefelkohlenstoff Wasserstoff, CO_2 oder H_2S beigemengt ist (SCHÖNE, *J.* 1861, 122). — CS_2, über ein Gemenge von Kohle und SiO_2, B_2O_3 oder Al_2O_3 geleitet, erzeugt Schwefelsilicium, resp. B_2S_3, Al_2S_3. Magnesia geht beim Glühen in CS_2, auch ohne Zusatz von Kohle, in Schwefelmagnesium über (FRÉMY, *J.* 1852, 341). — Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser auf 150° entstehen CO_2 und H_2S (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293). — CS_2, mit H_2S über glühendes Kupfer geleitet, erzeugt Aethylen und Methan; ähnlich wirken Mischungen von CS_2 und H_2O oder PH_3 (BERTHELOT, *J.* 1858, 217). — Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf CS_2; erhitzt man aber 1 Thl. CS_2 mit 3 Thln. PH_4J auf 150°, so entsteht Trimethylphosphinjodür neben rothen Krystallen PJS (?). $3CS_2 + 4PH_4J = P(CH_3)_3.HJ + 3H_2S + 3PJS$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180). — Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit Trimethylamin, Triäthylphosphin (Nachweis von CS_2 im Leuchtgase), aber nicht mit Stibäthyl oder Arsenäthyl $As(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 36). — CS_2 verbindet sich mit Zinkäthyl zu einer Amylenverbindung (S. 395): $CS_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_5H_{10}S.ZnS$. — Beim Behandeln eines Gemenges von CS_2 und Jodäthyl mit Natriumamalgam scheint Allyltrisulfid $(C_3H_5)_2S_3$ zu entstehen (LÖWIG, *J.* 1860, 397). — Die primären Alkoholbasen verbinden sich mit CS_2 zu Salzen der substituirten Thiocarbaminsäuren: $CS_2 + 2C_2H_5.NH_2 = NH(C_2H_5).CS.SNH_3(C_2H_5)$. Anilin und seine Homologen verbinden sich leicht mit CS_2 zu substituirten Thioharnstoffen: $2C_6H_5(NH_2) + CS_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + H_2S$. — Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110° entstehen COS und Rhodanammonium.

Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen verschiedene Körper: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293; 1858, 87. Schwefelkohlenstoff ist giftig: Luft mit 5 Volumproc. CS_2 wirkt tödtlich auf Vögel, Säugethiere und Reptilien (CLOËZ, *J.* 1866, 120). CS_2, namentlich in der nicht flüchtigen Form von K_2CS_3, wird daher mit Erfolg zur Vernichtung von Insekten (Phylloxera) benutzt. — Der Schwefelkohlenstoff ist auch ein kräftiges Conservirungs- und Desinfektionsmittel (ZÖLLER, *B.* 9, 707; SCHIFF, *B.* 9, 828). — Schwefelkohlenstoff löst mit Leichtigkeit Oele, Fette und Paraffin und wird auch im Großen zur Oelextraktion verwendet.

Nachweis von CS_2: 1) Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin und beobachtet die Ausscheidung rother Krystalle $P(C_2H_5)_3.CS_2$. Durch Trocknen der Krystalle (im Vacuum) und Wägen lässt sich die Menge des Schwefelkohlenstoffes quantitativ bestimmen (HOFMANN, *B.* 13, 1735). — 2) Man lässt das Gas (oder die zu untersuchende abdestillirte Flüssigkeit) 24 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak stehen und verdunstet dann das NH_3. Es bleibt im Rückstande Rhodanammonium. — 3) Man leitet das Gas in eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol und erhält, bei Gegenwart von CS_2, einen Niederschlag von Kaliumxanthogenat.

Additionsprodukte des Schwefelkohlenstoffes. **Hydrat** $2CS_2 + H_2O$. *Bi'*

dung. Bei raschem Verdunsten von CS_2 an feuchter Luft (BERTHELOT, *J.* 1856, 293). — Leitet man mit Hülfe des Gebläses einen starken Luftstrom auf, in einer Flasche befindlichen, Schwefelkohlenstoff, so kann die Temperatur bis auf — 20° sinken. Die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrates zerfallen schon bei — 3° (DUCLAUX, *Z.* 1867, 478). Aus diesem Hydrat bestehen auch die beim Filtriren von CS_2 stets beobachteten Krystalle. — Treibt man Luft durch ein Gemisch von Wasser und CS_2, so wird das Wasser sehr rasch zum Erstarren gebracht (WARTHA, *B.* 3, 80).

Trimethylamin und Schwefelkohlenstoff $N(CH_3)_3.CS_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Trimethylamin durch ein Gemisch aus gleichen Theilen CS_2 und Alkohol (BLEUNARD, *Bl.* 33, 13). — Farblose Nadeln (rhombische Krystalle). Schmelzp.: 125°. Ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und $CHCl_3$, kaum löslich in absolutem Alkohol, CS_2, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit verdünnten Säuren und Salzen. Concentrirte Säuren bewirken Spaltung in Trimethylamin und CS_2. — $(CH_3)_3N.CS_2.HCl$; — $2(CH_3)_3NCS_2 + 3HCl$; — $2(CH_3)_3NCS_2 + H_3PO_4$.

Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff $C_2H_4(NH_2)_2.CS_2$. *Bildung.* Beide Körper vereinigen sich rasch in Gegenwart von Alkohol (HOFMANN, *B.* 5, 241). — Säulenförmige Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Sublimat in H_2S und Aethylenharnstoff $CS(NH)_2.C_2H_4$.

Trimethylphosphin und Schwefelkohlenstoff $P(CH_3)_3.CS_2$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von CS_2 mit freiem oder in Alkohol gelöstem Trimethylphosphin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 59). — Blassrothe Krystalle. Löslicher, flüchtiger und veränderlicher als die entsprechende Aethylverbindung. Geht in ätherischer Lösung schon nach 24 Stunden in Trimethylphosphinsulfid $P(CH_3)_3S$ über.

Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff $P(C_2H_5)_3.CS_2$. Beide Körper vereinigen sich heftig. Leitet man CS_2 in eine ätherische (oder alkoholische) Triäthylphosphinlösung, so erfolgt die Vereinigung ruhiger. (COS verbindet sich nicht mit $P(C_2H_5)_3$ — Unterschied und Nachweis von CS_2) (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 26). — Rothe Blättchen (monokline Krystalle). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, mäſsig löslich in CS_2, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Löst sich in conc. Salzsäure zur farblosen Lösung und wird daraus durch Alkalien unverändert gefällt. Wird beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° zersetzt unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid u. s. w. $4P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2H_2O = 2P(C_2H_5)_3S + P(C_2H_5)_3O + P(CH_3)(C_2H_5)_3.OH + 3CS_2$. Auch beim Kochen der Verbindung mit Alkohol und Ag_2O oder $AgNO_3$ entsteht Triäthylphosphinsulfid. $P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2Ag_2O = P(C_2H_5)_3S + CO_2 + Ag_2S + 2Ag$. — Mit H_2S entstehen Triäthylphosphinsulfid und ein Körper $C_8H_{17}PS_3$. — $[P(C_2H_5)_3.CS_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelb, amorph; unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verbindung $C_8H_{17}PS_3 = P(C_2H_5)_3.CS_2.CH_2S$. Erhitzt man den Körper $P(C_2H_5)_3.CS_2$ mit gesättigtem Schwefelwasserstoff im Rohr auf 100°, so werden Triäthylphosphinsulfid und die Verbindung $C_8H_{17}PS_3$ gebildet (HOFMANN, *J.* 1861, 489). $3P(C_2H_5)_3.CS_2 + H_2S = 2P(C_2H_5)_3S + C_8H_{17}PS_3 + CS_2$. — Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Aether, löslich in heiſsem absolutem Alkohol. Zerfällt beim Lösen in heiſsem Wasser in CS_2 und eine Base $P(C_2H_5)_3(SCH_3)(OH)$. — $C_8H_{17}S_3 + H_2O = C_7H_{19}PSO + CS_2$.

Die Base $C_7H_{19}POS$ liefert ein Jodür $C_7H_{18}PSJ$, das schwer löslich in kaltem, leicht in heiſsem Wasser ist und in langen Nadeln krystallisirt. Behandelt man das Jodür mit Silberoxyd, so entsteht ein aus Silber, AgJ und Ag_2S bestehender Niederschlag, während $P(CH_3)(C_2H_5)_3(OH)$ und andere Körper in Lösung bleiben.

Kohlenstoffsulfide. **Sulfid** CS (?). Schwefelkohlenstoff setzt beim Aufbewahren an der Sonne einen braunen Körper ab und hält Schwefel gelöst (LÖW, *Z.* 1868, 622; SIDOT, *B.* 8, 981). — Braunroth. Spec. Gew. = 1,66. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Terpentinöl. Sehr wenig löslich in siedendem CS_2 oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Kohle und Schwefel. Geht beim Erhitzen mit Schwefel in CS_2 über. Löst sich unzersetzt, mit schwarzbrauner Farbe, in kochender, conc. Kalilauge. Salzsäure und Schwefelsäure scheinen nicht einzuwirken; rauchende Salpetersäure entzündet den Körper.

CS_2 und Natrium. Beim Schütteln von halbflüssigem Natriumamalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Produktes mit Alkohol erhält man eine fast schwarze, amorphe, in Wasser und Alkohol mit tiefbrauner Farbe lösliche Masse $C_8S_8Na_2$. Bleibt die alkoholische Lösung einige Wochen verschlossen stehen, so scheidet sich eine schwarze, in Wasser mit tief indigblauer Farbe lösliche Masse $C_8S_7Na_2$ ab, während ein Körper $C_{10}S_5Na_2$ gelöst bleibt (LÖWIG, *J.* 1860, 397). — Gieſst man das Einwirkungsprodukt von halbflüssigem Natriumamalgam auf CS_2 in Wasser, fällt das ge-

löste Quecksilber durch H_2S und gieſst dann die Lösung in verd. Salzsäure, so fällt ein rother, flockiger Niederschlag $C_3H_2S_3$ aus (Löw, *Z.* 1865, 723). Der Körper bildet nach dem Trocknen ein glänzendes, violettes Pulver, das bei 100° schmilzt und sich wenig in Alkohol und Aether, aber leicht in CS_2 und Alkalisulfiden löst. Bei längerem Kochen mit Baryt liefert es das schwarze, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz BaC_3S_3. (Andere Salze: *Z.* 1866, 174). — Digerirt man den frischgefällten Körper $C_3H_2S_3$ mit conc. Ammoniak und leitet in die Lösung Chlor ein, so wird **Kohlensesquisulfid** C_2S_3 gefällt. Dasselbe bildet ein braunes, amorphes Pulver, das sich nicht in H_2O und Na_2SO_3 und nur wenig in CS_2 löst. Ueber 210° zerfällt es in Kohle und Schwefel. Von NH_3 wird es kaum angegriffen; beim Kochen mit Kalilauge liefert es oxalsaures Salz und Schwefelkalium (Löw, *Z.* 1866, 173).

Pentakohlensulfid C_5S_2. Beim Eintragen von Natrium in CS_2 scheidet sich ein schwarzer Körper ab, der sich leicht mit rother Farbe in Wasser oder Alkohol löst. In die wässrige Lösung leitet man Chlor ein und säuert dann mit HCl an (Raab, *Z.* 1870, 666). — Rothbraun, amorph. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in CS_2, Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt und mit rother Farbe in Alkalien, NH_3 und Erden. Löslich in KCy und Na_2SO_3.

Ein **Kohlensulfid** C_4S wird als Nebenprodukt der Darstellung von Thiacetsäure erhalten, wenn man Essigsäure mit P_2S_5 auf 140° erhitzt. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren der Thiacetsäure ein zäher, rother Rückstand, den man mit Wasser und Natron wäscht und dann mit CS_2 auf 120° erhitzt. Hierbei geht das Sesquisulfid C_2S_3 in Lösung, während C_4S zurückbleibt (Löw, *Z.* 1867, 20). — Der Körper zerfällt beim Erhitzen in Schwefel und Kohlenstoff. Er löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe. — Aehnliche Körper entstehen auch bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Chloressigsäure, Oxaläther.

$C_5H_6S_7P_6O_{12}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Vol. trocknem Phosphoniumjodid PH_4J mit 3—4 Vol. CS_2 auf 120—140° entstehen rothe Nadeln, welche mit Wasser in HJ, H_2S, H_3PO_3 und den Körper $C_5H_6S_7P_6O_{12}$ zerfallen. Derselbe ist farblos und sehr leicht zersetzbar. Beim Behandeln mit Wasser im Rohr liefert er H_2S, CO_2, Phosphor und phosphorige Säure. $C_5H_6S_7P_6O_{12} + 10H_2O = 5CO_2 + 7H_2S + 4H_3PO_3 + 2P$ (Jahn, *B.* 13, 132).

4. Perthiokohlensäure CH_2S_3. Schwefelkohlenstoff löst sich bei 30° leicht in Alkalisulfiden (nicht in Sulfhydraten). $K_2S + CS_2 = K_2CS_3$. Aus der (gelben) Lösung dieser Salze wird durch verd. Salzsäure die freie Thiokohlensäure gefällt. Dieselbe bildet ein rothbraunes, schweres Oel, das sich in überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure löst und Alkalicarbonate zerlegt, unter Bildung von thiokohlensauren Salzen (Berzelius).

Das Natriumsalz Na_2CS_3 wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als rothes Oel gefällt, das erst bei starkem Concentriren fest wird und dann braungelbe Krystalle bildet. Das wasserfreie Salz zerfällt beim Glühen, ohne Luftzutritt, in Natriumtrisulfid und Kohle. $Na_2CS_3 = Na_2S_3 + C$. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoff. $Na_2CS_3 + 3H_2O = Na_2CO_3 + 3H_2S$ (Berzelius; vergl. Husemann, *A.* 123, 67). — Das Kaliumsalz K_2CS_3 ist gelb, sehr zerflieſslich. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol (Berzelius).

Die Alkalisalze $Mé_2CS_3$ halten sich in conc. wässriger Lösung. Die verdünnten Lösungen absorbiren an der Luft rasch Sauerstoff und scheiden Schwefel ab. $K_2CS_3 + O_3 = K_2CO_3 + S_3$. In den Lösungen schwerer Metalle bilden die Alkalisalze Niederschläge, welche meist gelb sind. — Eine andere Reihe von Thiocarbonaten entspricht der Formel $Mé_2CS_4$. Diese Salze entstehen bei der Einwirkung von CS_2 auf höhere Sulfide. $CS_2 + Na_2S_2 = Na_2CS_4$; — $CS_2 + Na_2S_3 = Na_2CS_4 + S$ (Gélis, *B.* 8, 1351).

Na_2CS_4. *Bildung.* CS_2 verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung mit Na_2S_2. Dasselbe Salz entsteht auch durch Auflösen von Schwefel in Na_2CS_3. — Es löst sich in Wasser und Alkohol.

Thiokohlensäureester $R_2.CS_3$. Dieselben entstehen beim Kochen von Alkyljodüren mit einer alkoholischen Lösung der Alkalisalze (K_2CS_3). Es sind destillirbare, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die sich nicht in Wasser lösen. — Sie verbinden sich direkt mit Brom (Berend, *A.* 128, 333). — Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfonsäuren $R.SO_3H$ oxydirt (Husemann, *A.* 126, 297). Mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie bei 100° im Rohr in Mercaptan und Rhodanammonium. $R_2CS_3 + 2NH_3 = 2R(SH) + CNS.NH_4$. (Husemann, *A.* 123, 68). Beim Kochen mit Alkohol und Anilin entsteht Thiocarbanilid. $R_2CS_3 + 2C_6H_5NH_2 = CS.(NH.C_6H_5)_2 + 2R(SH)$ (Husemann). Auſser den Estern R_2CS_3 sind auch noch Aether R_4CS_4, $R_6C_2S_6$ und $R_4C_2S_4$ bekannt.

Methylester $(CH_3)_2CS_3$. *Bildung.* Durch Destillation concentrirter Lösungen von K_2CS_3 und $(CH_3SO_4)_2Ca$ (CAHOURS, *Berz. Jahresb.* 27, 548). — Durchdringend riechendes, gelbes Oel. Siedep.: 204—205°. Spec. Gew. = 1,159 bei 18°. In allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar.

Bromid $(CH_3)_2CS_3.Br_2$. Große orangerothe Krystalle (aus Brom) (BEREND). Verhält sich ganz wie die Aethylverbindung.

Aethylester $(C_2H_5)_2.CS_3$. Siedep.: 240° (DEBUS, *A.* 75, 147; HUSEMANN, *A.* 123, 67; vergl. SCHWEIZER, *J. pr.* 32, 254). Alkoholisches Kali zerlegt den Ester in Mercaptan und Thiosalz. $CS_3(C_2H_5)_2 + 2KOH = C_2H_5(SH) + (C_2H_5)CO_2SK + KHS$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 446).

Bromid $(C_2H_5)_2CS_3.Br_2$. Rothe, sechsseitige Prismen. Zerfällt an der Luft und entwickelt HBr. Löslich in Aether, CS_2 und Benzol. Krystallisirt am besten aus Brom. Wasser zersetzt die Krystalle unter Entbindung von HBr. Concentrirte Kalilauge scheidet das Brom ab und hinterlässt $(C_2H_5)_2CS_3$ (BEREND).

Aethylthiokohlensäure $C_2H_5.CS_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $C_2H_5.CS_3K$ entsteht beim Zusammenbringen von CS_2 mit Kaliummercaptid $C_2H_5.SK$ (CHANCEL, *J.* 1851, 513). — Das Salz ist farblos, löslich in Wasser und Alkohol. Es zersetzt sich bei 100° unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium. Silber-, Quecksilber- und Bleisalze geben mit dem Kaliumsalze gelbe Niederschläge, Kupfersalze einen carmoisinrothen Niederschlag von Oxydulsalz.

Orthothiokohlensäureäther $C(C_2H_5S)_4$. *Bildung.* Man versetzt Natriumalkoholat erst mit Mercaptan und dann mit einer alkoholischen Lösung von CCl_4 (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 212). — Uebelriechendes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar, lässt sich aber mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Spec. Gew. = 1,01. Bei der Destillation wird Aethyldisulfid gebildet. Wird von Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt.

Dikohlenhexamercaptid $C_2(C_2H_5.S)_6$. *Bildung.* Aus Natriumalkoholat, Mercaptan und C_2Cl_6 (CLAESSON). — Uebelriechendes Oel. Schwerer als Wasser.

Dikohlentetramercaptid $C_2(C_2H_5S)_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Natriumalkoholat mit Mercaptan und Perchloräthylen C_2Cl_4 im Rohr auf 100° (CLAESSON). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 54°. Schwach riechend.

Isobutylester $(C_4H_9)_2CS_3$. Orangerothes Oel von schwachem Geruch. Siedep.: 285—289°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Rhodanammonium und Isobutylmercaptan (MYLIUS, *B.* 6, 315).

Isobutylthiokohlensäure. Das Natriumsalz $C_4H_9S_3Na$ wird aus $C_4H_9.SNa$ und CS_2 erhalten (MYLIUS). Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln.

Isoamylester $(C_5H_{11})_2CS_3$. Gelbliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruche. Siedep.: 245—248°. Spec. Gew. = 0,877 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Allylester $(C_3H_5)_2.CS_3$. Gelbe, höchst widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—175°. Spec. Gew. = 0,943 (HUSEMANN).

Methylenester $CH_2.CS_3$. *Bildung.* Aus Jodmethylen CH_2J_2 und Natriumthiocarbonat Na_2CS_3 in alkoholischer Lösung (HUSEMANN, *A.* 126, 292). — Gelblich weißes, amorphes, geruchloses Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Zerfällt mit NH_3 in Rhodanammonium und Methylensulfid $(CH_2.S)_x$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht sofort Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$.

Aethylenester $C_2H_4.CS_3$. *Bildung.* Aethylenbromür und Natriumthicarbonat Na_2CS_3 wirken, bei Gegenwart von absolutem Alkohol, lebhaft auf einander ein. Man fällt das Produkt mit Wasser, trocknet das abgeschiedene Oel über $CaCl_2$ und löst es in Aetheralkohol. Die Lösung scheidet beim Stehen an einem kühlen Orte Krystalle des Aethylenesters ab (HUSEMANN, *A.* 123, 83). — Große goldgelbe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Spec. Gew. = 1,4768. Löst sich träge in Alkohol, leicht in Aether, ungemein leicht in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° in Rhodanammonium und Aethylenmercaptan $C_2H_4(HS)_2$ (?). Kaliumsulfhydrat wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4.CS_3 + 2KHS = K_2CS_3 + C_2H_4(HS)_2$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt den Oxythioester $C_2H_4.CS_2O$, während rauchende Salpetersäure Oxydation zu Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ bewirkt.

Propylenester $C_3H_6.CS_3$. *Bildung.* Aus Propylenbromür $C_3H_6.Br_2$ und Na_2CS_3 (HUSEMANN, *A.* 126, 295). — Dicke, bräunlichgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Kann nur im Wasserstoffstrome unzersetzt destillirt werden. Spec. Gew. = 1,31 bei 20°. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure erst in den Ester $C_3H_6.CS_2O$ und dann in die Säure $C_3H_6(SO_3H)_2$ übergeführt,

Butylenester $C_4H_8.CS_3$. Dunkel-bräunlichgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,26 bei 20° (HUSEMANN).

Amylenester $C_5H_{10}.CS_3$. Dunkel-braungelbes Oel. Spec. Gew. = 1,073 (HUSEMANN).

5. Dithiokohlensäure CH_2S_2O. Es sind weder Metallsalze dieser Säure noch die freie Säure selbst bekannt. Dafür existiren aber Ester R_2CS_2O und Aethersäuren $R.CS_2O.H$. Die Ester R_2CS_2O sind in 2 isomeren Formen bekannt, je nachdem ein oder beide Schwefelatome an Alkyle gebunden sind. Ester der ersteren Art heifsen Dithiokohlensäureester, Ester der zweiten Art Xanthogensäureester.

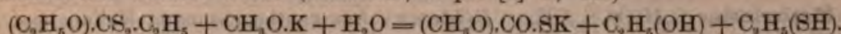
$CO(SC_2H_5)_2$	$C_2H_5S \cdot CS.OC_2H_5$
Dithiokohlensäureester.	Xanthogensäureester.

Von den Aethersäuren kennt man nur die den Xanthogensäuren entsprechende Form:

$C_2H_5O.CS.SH$.
Xanthogensäure.

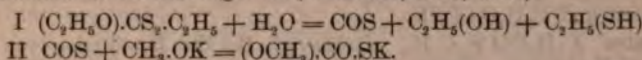
a. **Xanthogensäuren** $(OR).CS.SH$. Die xanthogensauren Salze entstehen leicht durch Addition von CS_2 an Metallalkoholate. Schon bei Anwendung alkoholischer Kalilauge tritt Addition von CS_2 ein, und man erhält das Kaliumsalz $(OC_2H_5).CS_2K$. Wegen der Eigenschaft dieses Salzes, in Kupferlösungen einen gelben Niederschlag hervorzurufen, hat die Säure ihren Namen erhalten. Aus den Salzen scheiden Mineralsäuren die freien Xanthogensäuren aus, die obwohl unbeständig, doch im freien Zustande existiren.

Durch Behandeln der Xanthogenate mit Alkyljodüren erhält man die Ester dieser Säuren. Die Ester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche durch Ammoniak in Mercaptan und Thiocarbaminsäureester (Xanthogenamide) gespalten werden (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 120). $OR.CS.SR_1 + NH_3 = OR.CS.NH_2 + R_1.SH$. Alkalialkoholate erzeugen aus Xanthogensäureestern Monothiokohlensäureester, neben Mercaptan, und zwar entsteht dabei jedesmal ein Derivat desjenigen Alkohols, der in der Form von Alkalialkoholat benutzt wurde (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 121).



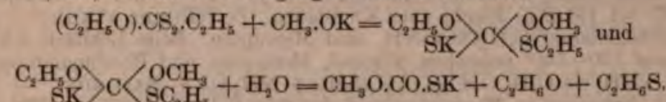
$$(C_2H_5O).CS_2.C_2H_5 + CH_3O.K + H_2O = (CH_3O).CO.SK + C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH).$$

Die Reaktion erklärt sich in der Weise, dass zunächst eine Spaltung des Xanthogenesters in Alkohol, Mercaptan und COS eintritt, und dass hierauf das Kohlenoxysulfid mit dem Alkalialkoholat in Verbindung tritt (SALOMON, *B.* 8, 1507):



$$\text{I}\quad (C_2H_5O).CS_2.C_2H_5 + H_2O = COS + C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH)$$
$$\text{II}\quad COS + CH_3.OK = (OCH_3).CO.SK.$$

WALLACH (*B.* 13, 530) erklärt den Vorgang in anderer Weise:



$$(C_2H_5O).CS_2.C_2H_5 + CH_3.OK = {C_2H_5O \atop SK}\!>\!C\!<\!{OCH_3 \atop SC_2H_5} \text{ und}$$
$${C_2H_5O \atop SK}\!>\!C\!<\!{OCH_3 \atop SC_2H_5} + H_2O = CH_3O.CO.SK + C_2H_6O + C_2H_6S.$$

ZÖLLER und GRETE (*B.* 8, 955) empfehlen Alkalixanthogenate (anstatt K_2CS_3) als Mittel zur Vernichtung der Phylloxera.

Methylxanthogensäure $(CH_3O).CS_2H$. Das Kaliumsalz $(CH_3O).CS_2K$ entsteht durch Zusammenbringen von CS_2 mit einer Lösung von Aetzkali in Holzgeist. — Spec. Gew. = 1,6878 bei 15,2° (CLARKE, *B.* 11, 1505).

Methylester $(CH_3O).CS_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und Jodmethyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 117). — Siedep.: 167—168°. Spec. Gew. = 1,176 bei 18°.

Methyldioxysulfocarbonat ${(CH_3O).CS.S \atop (CH_3O).CS.S}$. *Bildung.* Aus methylxanthogensaurem Kalium und Jod (DESAINS, *J.* 1847/48, 674). — Oel.

Aethylester $(CH_3O).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Salz $(CH_3O).CS_2K$ und Jodäthyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Siedep.: 184°. Spec. Gew. = 1,12 bei 18°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in das Xanthogenamid $(CH_3O).CS.NH_2$ und Mercaptan $C_2H_5(SH)$.

Aethylxanthogensäure $(C_2H_5O).CS_2H$. Die freie Säure wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verd. H_2SO_4, bei 0°, gewonnen (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 3, 83; 16, 302). Sie bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel. Schwerer als Wasser und darin kaum löslich. Zerfällt schon bei 24° in Alkohol und CS_2.

Salze: ZEISE; COUERBE, *Berz. Jahresb.*, 17, 332; HLASIWETZ, *A.* 122, 87; PHIPSON, *J.* 1877, 675. Trockne Destillation der Xanthogenate: FLEISCHER, HANKÒ, *B.* 10, 1293.

$NH_4.C_3H_5S_2O$. Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in harnstoffähnlichen Krystallen (DEBUS, *A.* 72, 9). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na\bar{A}$. *Darstellung.* Aus Natriumalkoholat und überschüssigem Schwefelkohlenstoff (HLASIWETZ). — $K\bar{A}$. *Darstellung.* Man versetzt eine gesättigte Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol mit überschüssigem CS_2, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Aether, presst ab und trocknet sie über Schwefelsäure (SACC, *A.* 51, 346). — Farblose oder gelbliche, seidenglänzende Nadeln. Spec. Gew. = 1,5576 bei 21,5° (CLARKE, *B.* 11, 1505). Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in 5—6 Thln. absol. Alkohol, kaum löslich in Aether. Das trockne Salz entwickelt bei der Destillation COS, CS_2, $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2S_2$. Das wasserhaltige Salz liefert hierbei CS_2, Alkohol, Mercaptan, $(C_2H_5)_2S$, $(C_2H_5)_2S_2$, CO_2 und H_2S. — Die wässrige Lösung des Salzes entwickelt beim Kochen CS_2, H_2S, Alkohol.

$Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus BaO, Alkohol und CS_2. — Krystalle. Sehr unbeständig (Z.). — $Zn.\bar{A}_2$. Körniger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Z.); leicht löslich in NH_3 (Ph.). — $Hg.\bar{A}_2$. Wird, bei Gegenwart von CS_2, als schuppig-krystallinischer Niederschlag erhalten (H.). — $Sn\bar{A}_2$. Kleine gelbe, trikline Krystalle (H.). Ein Zinnoxydsalz existirt nicht (H.). — $Pb.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol (Z.; COUERBE; LIEBIG, PELOUZE, *A.* 19, 260; DEBUS, *A.* 72, 2). Giebt bei der trocknen Destillation: COS, CS_2, $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2S_2$ (F., H.). — $As(C_3H_5S_2O)_3$. *Bildung.* Aus $AsCl_3$, Natriumxanthogenat und viel CS_2 (HLASIWETZ). — Dicke, monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in CS_2. — $Sb(C_3H_5S_2O)_3$. Citronengelbe, trikline Krystalle (H.). — $Bi(C_3H_5S_2O)_3$. Goldgelbe Blättchen und Tafeln (H.). — $Cr.\bar{A}_3$. Dunkelblaue Krystalle (aus CS_2). (H.). — $Fe\bar{A}_3$. Braunschwarze, monokline Krystalle (aus CS_2) (H.). — $Co\bar{A}_2$. Schwarze Krystalle (H.). Unlöslich in NH_3 (PHIPSON). — $Ni\bar{A}_2$. Schwarze, monokline Krystalle (aus CS_2). Löslich in Aether. Die Lösung in CS_2 ist intensiv grüngelb gefärbt (H.). Löslich in NH_3 (PHIPSON). — $Cu_2(C_3H_5S_2O)_2$. Xanthogensaure Alkalien geben mit Kupferoxydlösung einen schwarzbraunen Niederschlag (von Oxydsalz?), der rasch in den gelben, flockigen Niederschlag des Oxydulsalzes übergeht (Z.). — Unlöslich in Wasser und in NH_3, löslich in CS_2 (PHIPSON).

Methylester $C_2H_5O.CS_2.CH_3$. *Bildung.* Aus xanthogensaurem Kalium und Jodmethyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 116) oder methylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1850, 470; 1851, 513). — Siedet ganz wie der isomere Ester $(CH_3O.CS_2.C_2H_5)$ bei 184°. Spec. Gew. = 1,129 bei 18° (S.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH_2$ und Methylmercaptan $CH_3(SH)$. Mit Kaliumalkoholat entstehen Methylmercaptan und $C_2H_5O.COSK$.

Aethylester $(C_2H_5O).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat $(C_2H_5O.CS.S.)_2$ (ZEISE); aus xanthogensaurem Alkali und Chloräthyl (DEBUS, *A.* 75, 125) oder besser Bromäthyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 445). — Siedep.: 200°; spec. Gew. = 1,085 bei 19° (S.). Riecht nach Knoblauch. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH_2$ und Mercaptan. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 120—140° entstehen Alkohol, Mercaptan und Rhodanammonium. $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_2H_5.OH + C_2H_5(SH) + NH_4.CNS$ (SALOMON). — Alkoholisches Kali bewirkt Zerlegung in Mercaptan und das Salz $C_2H_5O.CO.SK$. — Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat werden Mercaptan und xanthogensaures Salz gebildet. $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + KHS = (C_2H_5O).CS_2K + C_2H_5(SH)$ (DEBUS). — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° entstehen CO_2, H_2S, Alkohol und Mercaptan. $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH)$ (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 168).

Aethylenester $C_8H_{14}S_4O_2 = (C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus xanthogensaurem Kalium, Aethylenbromid und Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 55). — Lange Nadeln oder rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 42°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH_2$ und Thioglykol $C_2H_4(SH)_2$. Wird von alkoholischem Kali in Xanthogensäure und Aethylenoxyd (?) gespalten. $(C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CS_2K + C_2H_4.O + H_2O$.

Xanthogenessigsäurediäthylester $C_7H_{12}S_2O_3 = (C_2H_5O).CS_2(CH_2.CO_2.C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Kaliumxanthogenat und Chloressigsäureäthylester (CECH, STEINER, *B.* 8, 902). — Gelbes, übelriechendes Oel. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Schwerer als Wasser.

Disulfodicarbothionsäureäthylester $C_6H_{10}S_3O_2 = S(CS.OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man übergiefst (3 Thle.) in absol. Alkohol vertheiltes Kaliumxanthogenat allmählich mit (2 Thln.) rameisensäureäthylester (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 45). $3(C_2H_5O.CS_2K) + 2ClCO_2.C_2H_5 = 2S(CS.$ $_5)_2 + 2KCl + C_2H_5O.CO_2K$. — Goldgelbe Nadeln oder hexagonale Krystalle (aus absol. hol). Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in

absol. Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Schwefelammonium. $S(CSOC_2H_5)_2 + 4NH_3 = 2(C_2H_5O.CS.NH_2) + (NH_4)_2S$. — Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen das Salz $(C_2H_5O).COSK$ und Kaliumxanthogenat. $S(C_2H_5O.CS)_2 + 2KOH = (C_2H_5O).CS_2K + (C_2H_5O).COSK + H_2O$.

Aethyldioxysulfocarbonat $C_6H_{10}S_4O_2 = \begin{matrix}(C_2H_5O).CS.S\\(C_2H_5O).CS.S\end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kalium (DESAINS, *J.* 1847/48, 690) oder auf xanthogensaures Blei (DEBUS, *A.* 72, 4). — Tafelförmige Prismen. Schmelzp.: 28° (D.). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Xanthogensäureester, Thiokohlensäureester, CO, CS_2 und freien Schwefel. $(C_2H_5O.CS_2)_2 = C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CS(OC_2H_5)_2 + CO + CS_2 + S_3$. — Mit alkoholischem Ammoniak entstehen xanthogensaures Ammoniak und Xanthogenamid. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = (C_2H_5O).CS_2NH_4 + S + (C_2H_5O).CS.NH_2$. — Alkoholisches Kali erzeugt xanthogensaures Salz, CO_2 und Schwefel. $2(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3KOH = 3C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5(OH) + CO_2 + S_2$ (DEBUS, *A.* 75, 122). — Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entweicht H_2S, es fällt Schwefel nieder und gelöst bleibt Kaliumxanthogenat (DEBUS). $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2KHS = 2C_2H_5O.CS_2K + H_2S + S$. — Anilin erzeugt Phenylthiourethan und Thiocarbanilid. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3C_6H_5(NH_2) = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5(OH) + H_2S$ (HOFMANN, *B.* 3, 773).

Isobutylxantogensäure $C_5H_{10}S_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2O.CS_2H$ (MYLIUS, *B.* 5, 974). — $Na.(C_4H_9O.CS_2)$. *Bildung.* Aus C_4H_9ONa und CS_2. — Gelblichweiße Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol. — $K.C_5H_9S_2O$. Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). Spec. Gew. = 1,3713 bei 15° (CLAKKE, *B.* 11, 1505).

Aethylester $C_7H_{14}S_2O = (C_4H_9O).CS_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Isobutylxanthogensaurem Kalium und Jodäthyl. — Unangenehm riechendes, gelbes Oel. Siedep.: 227—228°. Spec. Gew. = 1,003 bei 17°.

Isobutylester $(C_4H_9O).CS_2(C_4H_9)$. Siedep.: 247—250°. Spec. Gew. = 1,009 bei 12°.

Isoamylester $(C_4H_9O).CS_2(C_5H_{11})$. Siedet nicht unzersetzt bei 265—270°.

Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9O.CS_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Kaliumisobutylxanthogenat (MYLIUS). — Schweres, gelbes Oel. Erstarrt nicht bei —10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylxanthogenamid $C_4H_9O.CS.NH_2$, isobutylxanthogensaures Ammoniak und Schwefel.

Isoamylxanthogensäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2O.CS_2H$. *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz $C_6H_{11}.CS_2K$ aus Fuselöl, Aetzkali und CS_2 (BALARD, *A.* 52, 313). — Es bildet blassgelbe Krystalle und scheidet auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die freie Isoamylxanthogensäure als farblose, übelriechende Flüssigkeit ab (ERDMANN, *A.* 52, 318).

Das Ammoniksalz krystallisirt in farblosen Prismen. — Das Bleisalz $(C_5H_{11}O.CS_2)_2Pb$ bildet glänzende Blättchen (JOHNSON, *A.* 84, 340). — Das Kaliumsalz giebt mit Kupfersalzen einen citronengelben, flockigen Niederschlag.

Der **Methylester** $(C_5H_{11}O.CS_2.CH_3)$ und der **Aethylester** $(C_5H_{11}O.CS_2.C_2H_5)$ werden durch Destillation des Kaliumsalzes mit $CH_3.SO_4K$ (resp. $C_2H_5SO_4K$) erhalten (JOHNSON); der **Isoamylester** durch Destillation von Isoamyldioxysulfocarbonat.

Isoamyldioxysulfocarbonat $(C_5H_{11}O.CS_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumisoamylxanthogenat (DESAINS, *A.* 64, 327; JOHNSON, *A.* 84, 336). — Gelbes Oel. Giebt bei der Destillation isoamylxanthogensaures Isoamyl $(C_5H_{11}O).CS_2.C_5H_{11}$ (D.). — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isoamylxanthogenamid $C_5H_{11}O.CS.NH_2$ und isoamylxanthogensaures Ammoniak. $(C_5H_{11}O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_5H_{11}O.CS.NH_2 + C_5H_{11}O.CS_2.NH_4 + S$.

Cetylxanthogensaures Kalium $C_{16}H_{33}O.CS_2K$. *Bildung.* Aus Cetylalkohol $C_{16}H_{33}(OH)$, Kali und CS_2 (PREVOSTAYE, DESAINS, *A.* 44, 319). — Krystalle wenig löslich in kaltem Alkohol. Auf Zusatz von Salzsäure wird sofort Cetylalkohol abgeschieden.

b) **Diokohlensäureester** $CO(SR)_2$. Diese Ester entstehen beim Erwärmen der Alkylrhodanide mit conc. H_2SO_4 (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 166). $2CN.SC_2H_5 + 3H_2O = CO(SC_2H_5)_2 + CO_2 + 2NH_3$. — Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Natriummercaptide (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 255). $COCl_2 + 2C_2H_5SNa = CO(SC_2H_5)_2 + 2NaCl$.

Die Dithiokohlensäureester sind unzersetzt siedende, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Von den isomeren Xanthogensäureestern unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak, wobei sie in Mercaptane und Harnstoff zerfallen. $CO(SC_2H_5)_2 + 2NH_3 = 2C_2H_5(SH) + CO(NH_2)_2$. Von alkoholischer

Kalilauge werden sie in CO_2 und Mercaptane zerlegt: $CO(SC_2H_5)_2 + H_2O = CO_2 + 2C_2H_5(SH)$. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° werden CO_2 und Mercaptane, aber kein Schwefelwasserstoff gebildet.

Methylester $CO(SCH_3)_2$. Siedep.: 169° (SCHMITT, GLUTZ).

Aethylester $CO(SC_2H_5)_2$. Siedep.: 196—197°. Spec. Gew. = 1,084 bei 23° (SCH., G.)

Isoamylester $CO(SC_5H_{11})_2$. Siedep.: 281° (SCHM., G.).

Aethylenester $COS_2.C_2H_4$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung mäfsig starker Salpetersäure auf Perthiokohlensäureäthylenester $CS_3.C_2H_4$ in der Kälte (HUSEMANN, *A.* 126, 269). — Zolllange, sehr dünne, orthorhombische Tafeln. Schmelzp.: 31°. Kann im Wasserstoffstrome destillirt werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von conc. Salpetersäure in Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ übergeführt.

6. Monothiokohlensäure CH_2SO_2. Wie von Dithiokohlensäure, so leiten sich auch von der Monothiokohlensäure 2 Reihen von Estern ab:

$CS(OR)_2$ $\qquad$ $OR.CO.SR.$

Aethersaure Salze $CSO_2.RMe$ existiren aber nur von der zweiten Säure $OR.CO.SMe$.

1. **Symmetrische Thiokohlensäure** $CS(OR)_2$.

Diäthylester $CS(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben xanthogensaurem Ester, bei der Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat. $2(C_2H_5O.CS_2)_2 = CS(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5O).CS_2(C_2H_5) + CO + CS_2 + S_3$ (DEBUS, *A.* 75, 136). — Aus Chlorschwefelkohlenstoff $CSCl_2$ und Kaliumalkoholat (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 441). — Angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161—162°; spec. Gew. = 1,032 bei 1° (D.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Rhodanammonium und Alkohol. $CS(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = NH_4CNS + 2C_2H_6O$ (SALOMON). — Mit alkoholischem Kali entstehen Weingeist und thiokohlensaures Salz. $CS(OC_2H_5)_2 + H_2O = COS + 2C_2H_5(OH)$ und $COS + C_2H_5(OH) + KOH = (C_2H_5O).COSK + H_2O$ (D.). — Alkoholisches Kaliumsulfhydrat bewirkt Spaltung in Mercaptan und $(C_2H_5O).COSK$. $CS(OC_2H_5)_2 + KHS = C_2H_5(SH) + (C_2H_5O).COSK$ (D.)

Dicarbothionsäure $S(CO_2.H)_2$. Aethylester $S(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Schwefelnatrium (V. MEYER, *B.* 2, 298).

Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 180°. Zerfällt durch Barytwasser oder alkoholische Kalilösung in Schwefeläthyl und kohlensaures Salz. $S(CO_2.C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2S + 2CO_2$. — Eine analoge Sauerstoffverbindung $O(CO_2.C_2H_5)_2$ existirt nicht. Wenigstens entsteht eine solche nicht bei der Wechselwirkung von Silberoxyd und Chlorameisenester. Aethylkohlensaures Natrium uud Chlorameisenester reagiren nach der Gleichung: $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CO_2Na = CO_3(C_2H_5)_2 + NaCl + CO_2$ (WYSS, *B.* 9, 847).

2. **Unsymmetrische Thiokohlensäure** $RO.CO.SR$. Die Ester dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf Natriummercaptide: $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_5SNa = C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + NaCl$. Sie zerfallen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in Mercaptane und Carbaminsäureester: $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5(SH) + C_2H_5O.CO.NH_2$. Von alkoholischem Kali werden sie in Mercaptane, Alkohol und CO_2 gespalten: $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH) + CO_2$. Es existiren auch Salze der alkylirten Thiocarbonsauren $RO.CO.SMe$. Dieselben entstehen durch Einleiten von COS in Gemische von Alkoholen und Aetzkali: $COS + KOH + C_2H_5(OH) = C_2H_5O.COSK + H_2O$. Sie entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf xanthogensaure Ester (s. S. 729). — Die freien Alkylthiokohlensäuren $RO.CO.SH$ existiren nicht. Beim Versetzen der Salze mit einer Mineralsäure wird sofort Kohlenoxysulfid gebildet. $C_2H_5O.CO.SH = COS + C_2H_5(OH)$. Aehnlich wie aus den Salzen der Xanthogensäure (oder unterschwefligen Säure) entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf die Salze der Thiokohlensäure ein Condensationsprodukt. $2C_2H_5O.COSK + J_2 = 2KJ + (C_2H_5O.COS)_2$.

Aethylthiokohlensäure $C_2H_5O.COSH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von xanthogensaurem Aethylester oder von symmetrischem Thiokohlensäureester $CS(OC_2H_5)_2$ mit alkoholischem Kali (DEBUS, *A.* 75, 130); beim Einleiten von CO_2 in Kaliummercaptid (CHANCEL, *J.* 1851, 513); beim Einleiten von CSO in alkoholische Kalilauge (BENDER, *A.* 148, 137). — *Darstellung.* Man leitet COS in sehr kalt gehaltene, concentrirte, alkoholische Kalilösung und krystallisirt das gefällte Salz aus 50—60° warmem Alkohol um (BENDER). — Lange, dünne Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Das trockne Salz zerfällt bei 170° in Schwefeläthyl, COS und Kaliumcarbonat. $2C_2H_5CO_2.SK = (C_2H_5)_2S + COS + K_2CO_3$. Beim Kochen des Salzes mit Wasser tritt

völlige Zerlegung in Alkohol, H_2S u. s. w. ein: $2C_2H_5CO_2SK + 2H_2O = H_2S + K_2CO_3 + 2C_2H_5(OH) + COS$. Auch beim Kochen des Salzes mit Alkohol tritt COS auf (BENDER).

$(C_2H_5O.COS)_2Zn$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (DEBUS). — $(C_2H_5O.COS)_2.Pb$. Krystallinischer, pulvriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (D.). — Kupfervitriol erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes anfangs einen weifsen (milchigen) Niederschlag, der bald gelb und harzig wird. Aether entzieht dem gelben Niederschlage ein Oel ($[C_2H_5O.COS]_2$?) und hinterlässt das Salz $3(C_2H_5CO_2S)_2Cu + Cu_2S$ als gelbes, unkrystallinisches Pulver. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol (DEBUS). — $C_2H_5.CO_2SAg$. Pflasterähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sehr leicht zersetzbar (DEBUS). — Verhalten des Kaliumsalzes gegen $HgCl_2$: SALOMON, *J. pr.* (2) 5, 477.

Aethylester $C_2H_5.CO_2.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und Natriummercaptid; — aus dem Kaliumsalz $C_2H_5O.COSK$ mit Bromäthyl und Alkohol (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 438). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 156°. Spec. Gew. = 1,0285 bei 18°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr auf 160°, in Mercaptan, CO_2 und Alkohol. $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(SH) + CO_2 + C_2H_5(OH)$.

Isobutylester $C_2H_5O.COS.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und Natriumisobutylmercaptan (MYLIUS, *B.* 6, 313). — Siedep.: 190—193°. Spec. Gew. = 0,9938 bei 10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylmercaptan und Urethan $C_2H_5O.CO.NH_2$. Zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Isobutylmercaptan, CO_2 und Alkohol. $C_2H_5O.CO.SC_4H_9 + 2KHS + 2H_2O = C_4H_9.SH + C_2H_5(OH) + K_2CO_3 + 2H_2S$.

Aethylenester $C_8H_{14}S_2O_4 = (C_2H_5O.COS)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Salzes $C_2H_5O{\cdot}COSK$ mit Aethylenbromid und absolutem Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 52). — Dickes, hellgelbes Oel von unangenehmem Geruche. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Thioglykol $C_2H_4(SH)_2$ und Urethan $C_2H_5O.CONH_2$. Alkoholisches Kali erzeugt, ebenfalls in der Kälte, äthylkohlensaures Salz und Thioglykol. $(C_2H_5O.COS)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CO_2K + C_2H_4(SH)_2$.

Aethylcarbonsulfid $C_6H_{10}S_2O_4 = (C_2H_5O).CO.S.S.CO(OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung des Thiosalzes $C_2H_5O.COSK$ (DEBUS, *A.* 75, 142). — Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Thiosalz $C_2H_5O.COSK$, Schwefelkalium und Schwefel. — Leitet man NH_3 in die ätherische Lösung des Körpers, so scheidet sich Schwefel aus, und beim Eindampfen der ätherischen Lösung krystallisirt Allophansäureester $NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$, gelöst bleibt Aethylsulfid. $2(C_2H_5O.COS)_2 + 2NH_3 = 2C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + S$ (DEBUS, *A.* 82, 255).

Isobutylthiokohlensäure $C_4H_9O.COSH$. Der Aethylester $C_4H_9O.SO.SC_2H_5$ dieser Säure entsteht aus Chlorameisensäureisobutylester und Natriummercaptid (MYLIUS, *B.* 6, 312). — Flüssig. Riecht nach Mercaptan und Kohlensäureester. Siedep.: 190—195°; spec. Gew. = 0,9939 bei 10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Mercaptan und Isobutylurethan $C_4H_9O.CO.NH_2$. — Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali werden Mercaptan $C_2H_5(SH)$, CO_2 und Isobutylalkohol gebildet.

Schwefelkohlenstoffderivate des Acetessigäthers: $C_2H_3O.C(CS).CO_2.C_2H_5$, — $C_2H_3O.C\left(\begin{matrix}CS_2H\\CS.OC_2H_5\end{matrix}\right).CO_2.C_2H_5$ — s. S. 446.

7. **Chlorschwefelkohlenstoff** (Thiocarbonylchlorid) $CSCl_2$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei längerer Einwirkung von Chlor auf CS_2 oder beim Durchleiten eines Gemenges von CCl_4 und H_2S durch eine glühende Röhre (KOLBE, *A.* 45, 43). Leichter lässt es sich darstellen durch Eintragen von staubförmigem Silber in Perchlormethylmercaptan: $CCl_4S + Ag_2 = CCl_2S + 2AgCl$ (RATHKE, *A.* 167, 204). — Schwefel und Chlorkohlenstoff CCl_4 wirken bei 130° leicht aufeinander ein. $CCl_4 + S_3 = CCl_2S + 2SCl$ (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 418). (Ist bis jetzt nicht völlig frei von Chlorkohlenstoff oder Chlorschwefel erhalten worden.) — Rothe, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 71—74°. Raucht an der Luft. Geht beim Stehen am Lichte in eine krystallisirte, polymere Modifikation über. Zerfällt mit wässriger Kalilauge in Chlorid, Carbonat und Sulfid. $CSCl_2 + 6KOH = 2KCl + K_2CO_3 + K_2S + 3H_2O$. Dieselbe Zersetzung erfolgt mit NH_3, nur entsteht daneben noch Rhodanammonium. Neutrales Kaliumsulfit wirkt heftig ein: $CSCl_2 + 2K_2SO_3 + KHSO_3 = C(SO_3K)_2(SH) + 2KCl$. — Chlorschwefelkohlenstoff ist überhaupt sehr reaktionsfähig: mit allen primären Alkoholbasen erzeugt er Senföle: $CSCl_2 + NH_2R = CS.NR + 2HCl$.

Die polymere Modifikation $(CSCl_2)_x$ bildet große, farblose Krystalle von schwachem Geruch. Schmelzp.: 112,5°. Hält sich an der Luft unverändert. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 180° in die ursprüngliche, flüssige Modifikation über.

Verbindung $C_2Cl_6S_3 = S\left(C\langle^{Cl_2}_{SCl}\right)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben CCl_4 und Perchlormethylmercaptan CCl_4S, beim Einleiten von trocknem Chlor in mit wenig ($^1/_2$ %) Jod versetzten Schwefelkohlenstoff (RATHKE, *A.* 167, 209). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Perchlormethylmercaptan (S. 141). Aus dem Rohprodukt wird das Mercaptan durch Destillation abgeschieden. Sowie der Siedepunkt auf 175° gestiegen ist, unterbricht man die Destillation und schüttelt den Rückstand mit Kaliumsulfit (um beigemengtes CCl_4S zu zerstören). Man bringt nun die Flüssigkeit im Kältegemisch zum Erstarren, saugt die flüssigen Antheile ab und krystallisirt den festen Körper aus Alkohol um. — Farblose, glasglänzende, platte Prismen. Schmelzp.: 57,4°. Zersetzt sich bei der Destillation. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird von K_2SO_3, in der Kälte, nicht angegriffen.

Chlorsulfoform $C_2Cl_2S_3 = (CCl)_2S_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von C_2Cl_6, C_2Cl_4 und wenig C_2Cl_2 mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Bei Abwesenheit von C_2Cl_2 entsteht der Körper nicht (HARTLEY, *Z.* 1867, 127). — Krystallisirt und sublimirt in feinen Nadeln. Schmilzt nicht unter 250° und sublimirt vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2, CCl_4. Beim Erhitzen mit mäßig starker Salpetersäure, im Rohr auf 120—130°, entstehen Schwefelsäure und Krystallschuppen ($C_2Cl_2SO_2$?).

8. Selenkohlenstoff CSe_2. Selen verbindet sich nicht direkt mit Kohlenstoff. Auch beim Ueberleiten von SeO_2 über glühende Kohlen wird kein Selenkohlenstoff gebildet. Sehr geringe Mengen dieses Körpers entstehen, wenn ein Gemenge von CCl_4 und H_2Se durch eine rothglühende Röhre geleitet wird (RATHKE, *A.* 152, 199). — Aeußerst stechend und unangenehm riechende Flüssigkeit von hellgrünlich-gelber Farbe.

Selenxanthogensaures Kalium $C_2H_5O.CSe_2K$ wird beim Vermischen des rohen Selenkohlenstoffes mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol erhalten. Es krystallisirt in gelben Nädelchen und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Es ist sehr leicht zersetzbar (RATHKE).

9. Carbaminsäure $NH_2.CO.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt. Carbaminsaure Salze finden sich im Serum des Hundeblutes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 423). Carbaminsaures Ammoniak bildet sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in der Kälte, und zwar sowohl der trocknen als der feuchten Gase. Es verbinden sich 2 Vol. NH_3 mit 1 Vol. CO_2 (GAY-LUSSAC; DAVY; — ROSE, *A.* 30, 47). $2NH_3 + CO_2 = NH_2.CO_2.NH_4$. (Dieses Salz findet sich daher auch im käuflichen, festen Ammoniumcarbonat). Selbst beim Einleiten von NH_3 und CO_2 in Wasser entsteht carbaminsaures Salz (DIVERS, *J.* 1870, 269). Dasselbe Salz entsteht auch bei der Oxydation von Glycin, Leucin und Tyrosin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 417; 16, 187, — vergl. HOFMEISTER, *J. pr.* [2] 14, 173). Natriumcyanamid geht beim Erhitzen mit wässrigem Alkohol zum Theil in carbaminsaures Natrium über. $CN.NHNa + 2H_2O = NH_2.CO_2Na + NH_3$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 329). — Versetzt man ein carbaminsaures Salz mit einer Mineralsäure, so wird sofort CO_2 entwickelt. $NH_2.CO_2.NH_4 + HCl = NH_4Cl + NH_2.CO_2H$ und $NH_2.CO_2H = CO_2 + NH_3$. Die carbaminsauren Salze sind beständiger, doch zersetzen sie sich in wässriger Lösung schon in der Kälte, wenn auch langsam, rasch in der Wärme, unter Bildung von NH_3 und kohlensaurem Salz. $NH_2.CO_2K + H_2O = NH_3 + KHCO_3$. Von den Carbonaten unterscheiden sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser. Carbaminsaure Alkalien geben in verdünnter Lösung mit $CaCl_2$ keinen Niederschlag. Die carbaminsauren Alkalien zerfallen beim Glühen in Wasser und Cyanate: $NH_2.CO_2K = CNOK + H_2O$. Die Salze der Erden unterliegen einer gleichen Zerlegung, nur zersetzen sich die gebildeten Cyanate gleich weiter: $(NH_2.CO_2)_2Ba = (CNO)_2Ca + 2H_2O$ und $(CNO)_2Ca = CN.NCa + CO_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 199). Weit beständiger als die Salze sind die Ester der Carbaminsäure.

Salze: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 180.

$NH_4.(CO_2.NH_2)$. *Darstellung.* Man leitet in abgekühlten, absoluten Alkohol trocknes Kohlensäure- und Ammoniakgas, erhitzt die Krystalle mit dem Alkohol im Rohr auf 100—110° und presst sie dann ab (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283). Darstellung nach DIVERS: *J.* 1870, 269. — Blättchen. Löst sich unzersetzt und unter merklicher Abkühlung in $1^1/_2$ Thln. Wasser; die

Lösung hält bald kohlensaures Ammoniak. Löst sich in 2 Thln. conc. Ammoniak von 15° und kann daraus durch Abkühlen krystallisirt erhalten werden (DIVERS). Zerfällt bei 59—60° vollständig in CO_2 und NH_3. Dissociationsspannung: NAUMANN, *A.* 160, 1; HORSTMANN, *A.* 187, 48. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° in Harnstoff $CO(NH_2)_2$ über. — $Na.CH_2NO_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in Ammoniak mit Natriumalkoholat (DRECHSEL). — Prismen. Verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. Das wasserhaltige Salz hinterlässt beim Glühen Natriumcarbonat; das wasserfreie Salz hinterlässt Natriumcyanat. — $K.CH_2NO_2$. Zerfliefslich. — $Ca(CH_2NO_2)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet in starkes Ammoniak CO_2 ein und setzt Kalkmilch hinzu, so lange diese sich löst. Dann filtrirt man direkt in das gleiche Volumen auf 0° abgekühlten absoluten Alkohols. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und starkem Ammoniak gewaschen (DRECHSEL). — Feines Krystallpulver. Löst sich klar in Wasser, die Lösung wird rasch trübe. Die Lösung des Salzes in Ammoniak ist um so beständiger, je concentrirter das Ammoniak ist. Zersetzt sich ziemlich rasch an der Luft. Wird von Säuren, selbst von Essigsäure, sofort unter Brausen zerlegt. Hinterlässt bei 100° ein Gemenge von $CaCO_3$ und unzersetztem Salz. $2(CH_2NO_2)_2Ca + H_2O = CO_2 + 2NH_2 + N_2H_4Ca_2C_3O_7$ $[= CaCO_3 + (CH_2NO_2)_2Ca]$. Beim Glühen hinterbleibt Cyanamidcalcium CN.NCa. — Verhalten von carbaminsaurem Ammoniak gegen $CaCl_2$: DIVERS, *J.* 1870, 270; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 169 und 183. — $Sr(CH_2NO_2)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung zersetzt sich noch schneller als jene des Calciumsalzes. — $Ba(CH_2NO_2)_2$. Aeufserst unbeständig. Wie es scheint, bildet das Baryumsalz mit $BaCl_2$ ein beständigeres Doppelsalz.

Carbaminsäureester entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorameisenester oder auf Kohlensäureester. $ClCO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = NH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl$; — $CO_2(C_2H_5)_2 + NH_3 = NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.(OH)$. Sie bilden sich ferner beim Stehenlassen einer Lösung von Chlorcyan in Alkoholen: $2C_2H_6O + CNCl = C_2H_5Cl + NH_2.CO_2.C_2H_5$ und beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (neben Allophansäureester). $CNOH + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5$. — Harnstoff verbindet sich in höherer Temperatur mit Alkoholen zu Carbaminsäureestern. $CO(NH_2)_2 + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3$. (Um das freie Ammoniak zu binden, wendet man besser salpetersauren Harnstoff an). Die Carbaminsäureester sind fest und unzersetzt flüchtig. Durch Erhitzen mit Ammoniak im Rohr zerfallen sie in Harnstoff und Alkohole. Der Wasserstoff der Amidogruppe kann in ihnen durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersteren Art entstehen durch Vereinigen von Isocyansäureäthern mit Alkoholen. $[C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = N(C_2H_5)H.CO_2.C_2H_5]$ oder durch Vermischen von Chlorameisenester mit Alkoholbasen $[Cl.CO_2.C_2H_5 + NH_2(CH_3) = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HCl]$. Durch Behandeln der Carbaminsäureester mit Säurechloriden können Säureradikale eingeführt werden: $NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.Cl = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + HCl$. — Gegen Aldehyde verhalten sich die Carbaminsäureester wie Alkoholbasen, d. h. sie verbinden sich mit Aldehyden direkt und unter Wasseraustritt. Namentlich bei Gegenwart von etwas starker Salzsäure erfolgt die Vereinigung rasch (BISCHOFF, *B.* 7, 608, 1078).

Methylester (Urethylan) $C_2H_5NO_2 = NH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus CNCl und Holzgeist (ECHEVARRIA, *A.* 79, 110). — Längliche Tafeln. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 177°. — 100 Thle. Wasser von 11° lösen 217 Thle., und 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 73 Thle.

Aethylester (Urethan) $C_3H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und NH_3 (DUMAS, *A.* 10, 284); — aus Kohlensäureäthylester und Ammoniak (CAHOURS, *A.* 56, 266); — die Lösung von Chlorcyan in Alkohol hält nach einiger Zeit Kohlensäureester und Carbaminsäureester (WÜRTZ, *J.* 1851, 505); — beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 58, 260). — Beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol auf 120—130° (BUNTE, *A.* 151, 181). — Blättchen. Schmelzp.: 47—50° (CREATH, *B.* 8, 384). Siedep.: 180° (WÜRTZ). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in Harnstoff über.

Normalpropylester $C_4H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_3H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Propylalkohol mit Harnstoff (CAHOURS, *J.* 1873, 748); aus Chlorameisensäurepropylester und NH_3 (ROEMER, *B.* 6, 1102). — Lange Prismen. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 194—196° (C.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether.

Isobutylester $C_5H_{11}NO_2 = NH_2.CO_2.C_4H_9$. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 206—207° (MYLIUS, *B.* 5, 973). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (HUMANN, *A.* 95, 372).

Isoamylester $C_6H_{13}NO_2 = NH_2.CO_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureisoamylester und wässrigem Ammoniak (MEDLOCK, *A.* 71, 106). — Nadeln. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 220°. Löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser.

Methylcarbaminsäureäthylester $C_4H_9NO_2 = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 170° (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 124).

Dimethylcarbaminsäureester $C_5H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 139—140° (SCHREINER).

Aethylcarbaminsäureäthylester $C_5H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Isocyansäureäther $C_2H_5.NCO$ mit absolutem Alkohol auf 100° (WURTZ, *J.* 1854, 565); aus Aethylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Flüssig. Siedep.: 174—175°. Spec. Gew. = 0,9862 bei 21°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, NH_3, CO_2 und Aethylamin.

Propylcarbaminsäureäthylester $C_6H_{13}NO_2 = NH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Propylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Siedep.: 186°.

Isoamylcarbaminsäureäthylester $C_8H_{17}NO_2 = NH(C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Chlorameisenäthylester (CUSTER, *B.* 12, 1329). — Dickflüssiges, bitterschmeckendes Oel. Siedep.: 218°. Spec. Gew. = 0,93. Fast unlöslich in Wasser.

Diisoamylcarbaminsäureäthylester $C_{13}H_{27}NO_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diisoamylamin und Chlorameisenester (CUSTER, *B.* 12, 1334). — Oel. Siedep.: 246—247°. Erstarrt nicht bei — 20°.

Taurocarbaminsäure, Uramidoisäthionsäure $C_3H_8N_2SO_4 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Tritt in kleiner Menge im Harn auf, wenn Taurin innerlich eingenommen wird (E. SALKOWSKI, *B.* 6, 744); beim Verdunsten einer gemischten Lösung von Taurin und Kaliumcyanat entsteht das Kaliumsalz (SALKOWSKI, *B.* 6, 1192).

Die Säure bildet quadratische Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 130—140° in CO_2, NH_3 und Taurin. — Wird nicht gefällt durch Bleiessig. — $Ba(C_3H_7N_2SO_4)_2$. Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). — $Ag.C_3H_7N_2SO_4$. Lange, strahlige Krystallbüschel.

Acetylcarbaminsäureester $C_5H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Carbaminsäureäthylester und Chloracetyl (SALOMON, KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 9, 299) oder Essigsäureanhydrid (M'CREATH, *B.* 8, 1182) auf 100°. — Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien leicht verseift; mit alkoholischem Kali entstehen Essigester $C_2H_3O_2.C_2H_5$, K_2CO_3 und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104). — Beim Erhitzen von Carbaminsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen nur Acetamid, CO_2 und Essigester. $NH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = N(C_2H_3O)H_2 + CO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$.

Oxalcarbaminsäureäthylester $C_7H_{11}NO_5 = NH\langle{CO_2.C_2H_5 \atop C_2O_2.OC_2H_5}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid mit Urethan. $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = (CO_2.C_2H_5).NH.(C_2O_3.C_2H_5)$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 292). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 45°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Carbaminsäureester und Aldehyde. 1. *Derivate des Acetaldehyds.* **Aethylidenurethan** $C_8H_{16}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Aldehyd mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, *B.* 7, 160); bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$, Urethan und starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 629). — Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren rasch in Aldehyd und Urethan.

Chloräthylidenurethan $C_8H_{15}ClN_2O_4 = CH_2Cl.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ mit einer kleinen Menge starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 630); beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltigen Alkohol (BISCHOFF, *B.* 5, 81). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether und Alkohol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. — Verhalten: BISCHOFF, *B.* 5, 83.

Dichloräthylidenurethan $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 = CHCl_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber (STENHOUSE, *A.* 33, 92; BISCHOFF, *B.* 5, 82). In dieser Reaktion entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber Chlorcyan, das mit dem Alkohol Urethan liefert. Andererseits erzeugt das Chlor aus dem Alkohol Dichloracetal und Salzsäure. Urethan und Dichloracetal reagiren dann aufeinander, bei Gegenwart von Salzsäure: $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 2NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 + 2C_2H_6O$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und in warmem Ammoniak.

Chloralurethan $C_5H_8Cl_3NO_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloral mit starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 631). — Blättrige Masse. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in kaltem Wasser; wird von heifsem Wasser in Chloral und Urethan gespalten. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, schon bei 100° in seine Componenten.

Bromalurethan $C_5H_8Br_3NO_3 = CBr_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie Chloralurethan (BISCHOFF, *B.* 7, 632). — Pulvriger Niederschlag. Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser.

Aethylidenpropylurethan $C_{10}H_{20}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2C_3H_7)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Carbaminsäurepropylester in Aldehyd mit etwas Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1082). — Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. **Derivat des Butyrchlorals** $C_7H_{12}Cl_3NO_3 = C_4H_5Cl_3(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 632). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 123—125°. Zerlegt sich leicht beim Erhitzen.

3. **Derivat des Isovaleraldehyds** $C_{11}H_{22}N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd, Urethan und wenig conc. Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 633). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Urethan und Isovaleraldehyd.

$C_{11}H_{21}ClN_2O_4 = C_5H_9Cl.(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Isovaleraldehyd, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Beständiger als das chlorfreie Produkt. Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nur allmählich.

4. **Derivat des Furfurols** $C_{11}H_{16}N_2O_5 = C_4H_3O.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Furfurol, Urethan und etwas Salzsäure, unter Abkühlen (BISCHOFF, *B.* 7, 1081). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirt in langen, dünnen Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren.

Cyancarbaminsäure (Cyanamidokohlensäure) $NH(CN).CO_2H$ s. S. 711.

10. Dithiocarbaminsäure $NH_2.CS_2H$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz bildet sich beim Zusammentreffen von CS_2, NH_3 und Alkohol, in der Kälte. $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2NH_4$ (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4, 96; DEBUS, *A.* 73, 26).

Aus dem Ammoniaksalz kann durch verd. Salzsäure und gleichzeitiges Abkühlen auf 0—10° die freie Dithiocarbaminsäure in farblosen Nadeln gefällt werden. Sie reagirt sauer und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt sie in CS_2 und dithiocarbaminsaures Ammoniak. $2NH_2.CS_2H = CS_2 + NH_2.CS_2.NH_4$ (MULDER, *A.* 168, 232). Die freie Säure geht in conc. wässriger Lösung rasch in Rhodanwasserstoff über. $NH_2.CS_2H = CNSH + H_2S$ (DEBUS). Die Salze gehen bei 100° in Rhodanide über. $NH_2.CS_2Me' = CNS.Me' + H_2S$.

Salze: DEBUS. — $NH_4.(NH_2.CS_2)$. *Darstellung.* Man leitet in 600 Thln. Alkohol (von 95%) das Ammoniak aus 150 Thln. NH_4Cl (und 300 Thln. Kalk), fügt 96 Thle. CS_2 hinzu und lässt bei 30° krystallisiren (MULDER, *A.* 168, 232). — Lange, dünne, citronengelbe Prismen. Zerfliefst an feuchter Luft. Löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Aldehyden unter Wasseraustritt: $NH_2.CS_2.NH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O$ (MULDER, *A.* 168, 235). — $Zn(NH_2.CS_2)_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Pb(NH_2.CS_2)_2$. Weifser Niederschlag. — $Cu(NH_2.CS_2)_2$. Gelber, pulvriger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid weifs wird. (Unterschied der thiocarbaminsauren Salze von den Rhodaniden.)

Aethylester $C_3H_7NS_2 = NH_2.CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in Rhodanäthyl. $C_2H_5CNS + H_2S = NH_2.CS_2.C_2H_5$ (JEANJEAN, *J.* 1866, 501). Das Einleiten von H_2S muss unter dem Druck einer Wassersäule von 6 Fufs Höhe und bei 100° erfolgen (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 29). — Rhombische Krystalle (aus Aether), von unangenehmem Geruche. Schmelzp.: 41—42°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Mercaptan und Rhodanammonium. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5(SH) + NH_4.CNS$. — Aehnlich wirkt alkoholisches Kali: $NH_2.CS_2.C_2H_5 + KOH = C_2H_5(SH) + KCNS + H_2O$. — Giebt mit $HgCl_2$, $AgNO_3$ und $CuSO_4$ weifse Niederschläge (S., C.). — Verbindet sich direkt mit Alkyljodüren zu krystallisirten Verbindungen. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_5J$ (JEANJEAN).

Isopropylester $C_4H_9NS_2 = NH_2.CS_2.C_3H_7$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.SCN$ und H_2S (GERLICH, *A.* 178, 82). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 97°.

Alkylirte Dithiocarbaminsäuren. Salze dieser Säuren entstehen beim Zusammenbringen von CS_2 mit primären Alkoholbasen: $2NH_2R + CS_2 = NHR.CS_2.NH_3R$. Versetzt man diese Salze mit Sublimat, so wird das entsprechende Quecksilbersalz erhalten, und dieses zersetzt sich bei der trocknen Destillation unter Bildung von Senföl (Darstellung von Senfölen). $2NHR.CS_2NH_3R + HgCl_2 = 2NH_3RCl + (NHR.CS_2)Hg$ und $(NHR.CS_2)_2Hg = 2RN.CS + HgS + H_2S$. (S. 701.)

Aethyldithiocarbaminsaures Aethylamin $C_5H_{14}NS_2 = NH(C_2H_5).CS_2NH_3(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylamin und CS_2 (HOFMANN, *B.* 1, 25). — *Darstellung.* Man versetzt eine im Kältegemisch (aus Eis und Kochsalz) befindliche Lösung von Aethylamin in absolutem Aether allmählich mit wenig überschüssigem Schwefelkohlenstoff (RUDNEW, *Ж.* 10, 188).

Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Die alkoholische Lösung zerfällt, schon auf dem Wasserbade, zum Theil in H_2S und Diäthylthioharnstoff $CS(NH.C_2H_5)_2$. Jod wirkt auf eine alkoholische Lösung des Salzes nach der Gleichung: $5C_5H_{14}NS_2 + 6J = 2CS.NC_2H_5 + CS(NH.C_2H_5)_2 + 2CS_2 + 6NH(C_2H_5).HJ + 3S$ (RUDNEW).

Die freie Säure wird aus dem Aethylaminsalz durch wenig Salzsäure als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Durch überschüssige Salzsäure wird sie in CS_2 und Aethylamin zersetzt. — Das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in Schwefelsilber und Aethylsenföl zerfällt. $2NH(C_2H_5).CS_2Ag = Ag_2S + 2CSNC_2H_5 + H_2S$ (HOFMANN, *B.* 1, 170).

Trimethylcarbindithiocarbaminsäure $C_6H_{11}NS_2 = NH[C(CH_3)_3].CS_2H$. Das Trimethylcarbinsalz $NH(C_4H_9).S_2.NH_3.C(CH_3)_3$ dieser Säure entsteht beim Eingießen von CS_2 in eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung von Trimethylcarbinamin $NH_2.C(CH_3)_3$ (RUDNEW, *Ж.* 11, 170). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, ist aber sehr unbeständig und entwickelt leicht Trimethylcarbinamin.

Isoamyldithiocarbaminsäure $C_6H_{13}NS_2 = (C_5H_{11}).NH.CS_2H$. Das Isoamylaminsalz $NH(C_5H_{11}).CS_2.NH_3(C_5H_{11})$ dieser Säure entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Isoamylamin und Aether (HOFMANN, *J.* 1859, 379). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser oder Aether. Salzsäure scheidet die freie Isoamyldithiocarbaminsäure als ein allmählich erstarrendes Oel ab.

Allyldithiocarbaminsäure $C_4H_7NS_2 = NH(C_3H_5).CS_2H$. *Bildung.* Die Salze dieser Säure entstehen beim Vermischen von Allylsenföl mit den alkoholischen Lösungen von Alkalisulfhydraten. $C_3H_5.NCS + KHS = C_4H_6NS_2.K$ (WILL, *A.* 92, 60; vrgl. *A.* 52, 35). — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Salze zerfallen leicht unter Bildung von Senföl und von Sulfiden. — $NH_4.C_4H_6NS_2$. Blättchen. — $Na\bar{A} + 3H_2O$. — $K\bar{A}$. Große rhombische Tafeln. — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen. — $Pb\bar{A}_2$. Citronengelber Niederschlag, färbt sich bald gelblich grau (*A.* 52, 36).

Thiuramsulfür $C_2H_4N_2S_3 = (NH_2.CS)_2.S$. Das Ammoniumsalz dieser Säure bildet sich, neben thiokohlensaurem Ammoniak $CS_3(NH_4)_2$, aus CS_2, NH_3 und absolutem Alkohol in der Kälte. $4NH_3 + 2CS_2 = (NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 + H_2S$ (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4, 97). Aus der Lösung krystallisirt zunächst das thiokohlensaure Salz und dann erst das Thiuramsulfürsalz. Giebt man dem Alkohol aber etwas Campher, Phenol u. s. w. hinzu, so krystallisirt zuerst das Thiuramsulfürsalz (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 137). — $(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von je 20 g CS_2, 2 g Campher und 40 g Ammoniak im verstöpselten Gefäße an einem kühlen Orte stehen, bis keine Krystalle mehr abgeschieden werden. Dann gießt man die Flüssigkeitsschichten ab (die obere, orangenrothe Schicht darf dabei nicht mit den Krystallen in Berührung kommen), lässt die Krystalle an der Luft liegen, bis sie fast farblos geworden sind, löst sie dann in möglichst wenig Wasser und verdunstet die Lösung im Exsiccator über Aetzkalk (HLASIWETZ, KACHLER).

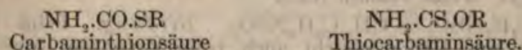
Schiefprismatische, farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Sehr zersetzlich. Das feuchte Salz zerfällt nach einigen Wochen in H_2S und Rhodanammonium. $(NH_4)_2C_2H_2N_2S_3 = 2NH_4.CNS + H_2S$. — Giebt mit Blei- und Silbersalzen gelbliche Niederschläge, die rasch schwarz werden. — Durch Chlor oder saure Eisenchloridlösung entsteht Thiuramdisulfür. Aus dem Ammoniaksalz lässt sich durch verdünnte Mineralsäuren das freie Thiuramsulfür als ein Oel abscheiden. Dasselbe ist aber äußerst unbeständig und zerfällt rasch in CS_2, H_2S, Schwefel und Rhodanammonium. Das Thiuramsulfür verhält sich wie eine zweibasische Säure. — $Cu.C_2H_2N_2S_3$. Canariengelber Niederschlag. Ziemlich beständig. Wird von H_2S nicht angegriffen.

Thiuramdisulfür $C_2H_4N_2S_4 = \begin{matrix} NH_2.CS.S \\ NH_2.CS.S \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor oder saurer Eisenchloridlösung auf Thiuramsulfürammonium. $2(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 + 2FeCl_3$

$= C_2H_4N_2S_4 + 2NH_4.CNS + 2NH_4Cl + 2FeCl_2$ (ZEISE, *A.* 48, 95; HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 141.) Bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf dithiocarbaminsaures Ammoniak (DEBUS, *A.* 73, 27). $2NH_2.CS_2.NH_4 + J_2 = (NH_2.CS_2)_2 + 2NH_4J$. — *Darstellung.* Man säuert eine verdünnte Lösung von Thiuramsulfürammonium stark mit Salzsäure an und setzt so lange sehr verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, bis die blutrothe Rhodanfärbung nicht mehr verschwindet (H. K.) — Perlglänzende Schuppen. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CS_2, Schwefel und Rhodanammonium. $C_2H_4N_2S_4 = CS_2 + S + NH_4.CNS$. — Löst sich in alkoholischem Kali unter Bildung von Rhodankalium und (Mehrfach-) Schwefelkalium.

Dimethylthiocarbazinsäure $C_3H_8N_2S_2 = N(CH_3)_2.NH.CS.SH$. *Bildung.* Das Dimethylhydrazinsalz dieser Säure entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172). $CS_2 + 2(CH_3)_2N.NH_2 = N(CH_3)_2.NH.CS_2H.N(CH_3)_2.NH_2$. — Das Salz bildet eine krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Liefert bei Bleiacetat ein Bleisalz, das beim Kochen unter Senfölgeruch zersetzt wird.

11. Monothiocarbaminsäure $NH_2.CSOH$. Es existiren zwei Reihen isomerer Ester dieser Säure:



$NH_2.CO.SR$	$NH_2.CS.OR$
Carbaminthionsäure	Thiocarbaminsäure.

Salze konnten nur von der $NH_2.CO.SH$-Säure dargestellt werden. Beide Esterarten entstehen bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf eine Lösung von Rhodankalium in Alkoholen. $C_2H_6O + CHSK + HCl = CH_2NSO.C_2H_5 + KCl$ (BLANKENHORN. *J. pr.* [2] 16, 358). Mit Holzgeist entsteht vorzugsweise der Ester $NH_2.CO.SCH_3$, mit Weingeist aber in gröfserer Menge der Ester $NH_2.CS.OC_2H_5$.

1. **Carbaminthionsäure** $NH_2.COSH$. $NH_2.CO.SNH_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenoxysulfid. $COS + 2NH_3 = NH_2.COSNH_4$ (BERTHELOT, *J.* 1868, 160.) Entsteht auch beim Einleiten von COS in wässriges Ammoniak, namentlich bei 0° (SCHMIDT, *B.* 10, 191). — *Darstellung.* Man sättigt absoluten Alkohol mit trocknem Ammoniakgas und leitet COS ein. Das ausgeschiedene Salz muss rasch filtrirt und mit Aether gewaschen werden (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 7, 474).

Farblose Krystalle. Aeufserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Das trockne Salz färbt sich an der Luft rasch gelb, unter Bildung von Schwefelammonium. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung im Rohr auf 100° entsteht kein Rhodanammonium, sondern nur Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat. $NH_2.COSNH_4 + 2H_2O = (NH_4)HS + (NH_4)HCO_3$ (KRETZSCHMAR). — Das trockne Salz zerfällt im Rohr bei 130—140° in H_2S und Harnstoff. $NH_2.COS.NH_4 = (NH_2)_2CO + H_2S$ (K.) Die gleiche Zerlegung erfolgt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes in der Kälte mit Bleicarbonat (BERTHELOT) oder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat (SCHMIDT) schüttelt. (Rasche Darstellung von Harnstoff.) — Säuren entwickeln aus dem Ammoniaksalz sofort Kohlenoxysulfid. — Das Ammoniaksalz verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt z. B. mit Bittermandelöl: $NH_2.COSNH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.COS.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O$ (MULDER, *A.* 168, 240). Dass dem Ammoniumsalz die oben angenommene Formel und nicht etwa $NH_2.CS.ONH_4$ entspricht, ergiebt sich daraus, dass dasselbe mit Bromäthyl den Ester $NH_2.COS.C_2H_5$ liefert (FLEISCHER, *B.* 9, 991). — Beim Behandeln des Ammoniaksalzes mit Quecksilberoxyd in der Kälte entsteht zunächst Ammoniumcyanat und dann erst Harnstoff. $NH_2.COS.NH_4 + HgO = CNO.NH_4 + HgS + H_2O$ (FLEISCHER, *B.* 9, 438).

Methylester $C_2H_5NSO = NH_2.CO.SCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig des isomeren Esters, beim Versetzen einer kochenden, conc. Lösung von Rhodankalium in Holzgeist mit überschüssiger Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). — Grofse monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—98°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in das Mercaptan $CH_3(SH)$ und Harnstoff. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entstehen Methylmercaptan $CH_3(SH)$, Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Ammoniak.

Aethylester $C_3H_7NSO = NH_2.COSC_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in Thiochlorameisenester $Cl.COSC_2H_5 + 2NH_3 = NH_2.COSC_2H_5 + NH_4Cl$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 256); aus dem Ammoniaksalz $NH_2.COS.NH_4$ und Bromäthyl (FLEISCHER, *B.* 9, 991); entsteht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester $CO(SC_2H_5)_2$ (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 32) und bei der Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). — Blättrige Tafeln. Schmelzp.: 108°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Mercaptan; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge werden NH_3

und Mercaptan gebildet. Wird von P_2O_5 in Rhodanäthyl übergeführt. — Giebt mit $AgNO_3$, $CuSO_4$ und $HgCl_2$ weifse Niederschläge (C., S.).

Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3 = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Versetzt man ein rhodanessigsaures Salz mit Salzsäure, so geht die freiwerdende Rhodanessigsäure sofort in Carbaminthioglykolsäure über. $CN.S.CH_2CO_2H + H_2O = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$ (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 11; CLAESSON, *B.* 10, 1350). — Rechtwinklige Tafeln oder rhombische Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 132—134° (CL.), bei 143° (N.). Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, weniger in Aether. Die trockne Säure zerfällt beim Schmelzen in Cyansäure und Thioglykolsäure. $NH_2.CO.S.CH_2.CO_2H = CNOH + (SH).CH_2.CO_2H$ (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 69). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Thioglykolsäure. Beim Kochen mit conc. Salzsäure entstehen Thioglykolsäure und Senfölessigsäure $(CS.N)CH_2.CO_2H$. Mit Salzen schwerer Metalle ($Ag.NO_3$ ...) wird sofort thioglykolsaures Salz gebildet. Alkalien wirken langsam ein unter Bildung von NH_3 und Thioglykolsäure. Salpetersäure oxydirt zu Sulfoessigsäure $(SO_3H).CH_2.CO_2H$, Oxalsäure, CO_2, NH_3, H_2SO_4.

$KC_3H_4NSO_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (CLAESSON). — $Ca(C_3H_4NSO_4)_2 + 2H_2O$. Feine Prismen (CL.).

Methylester $C_4H_7NSO_3 = CH_3.C_3H_4NSO_3$. *Bildung.* Beim Kochen der freien Säure mit Holzgeist und HCl; entsteht auch beim Versetzen einer siedenden Lösung von rhodanessigsaurem Kalium in Holzgeist mit Schwefelsäure (von 50 %) oder beim Erhitzen von rhodanessigsaurem Methylester mit verdünnter Salzsäure (CLAESSON). — Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 75—80°. Liefert beim Behandeln mit Sublimat die Quecksilberverbindung von thioglykolsaurem Methylester. $2CH_3.C_3H_4NSO_3 + HgCl_2 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_4Cl + (CH_3O.CO.CH_2.S)_2Hg$. — Beim Kochen des Methylesters mit Holzgeist und Jodmethyl wird Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$ gebildet.

Senfölessigsäure $CS.N.CH_2.CO_2H = CO\left\langle\begin{matrix}S.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle$ (?) — s. S. 285.

Carboimidocarbamin-Dithioglykolsäure $C_6H_8N_2S_2O_5 = NH.C\left\langle\begin{matrix}S.CH_2.CO_2H\\NH.CO.S.CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$ *Bildung.* Beim Abdampfen einer Lösung von Rhodanessigsäure in wasserhaltigem Aether (CLAËSSON, *B.* 14, 731). $2SCN.CH_2.CO_2H + H_2O = C_6H_8N_2O_5$. — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem. Schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Salzsäure, in Carbaminthioglykolsäure, resp. CO_2, NH_3 und Thioglykolsäure. — Zerlegt Carbonate, wird aber von Basen sehr leicht in Carbaminthioglykolsäure übergeführt.

Alkylirter Carbaminthionsäureester. **Aethylcarbamin-Thionsäureäthylester** $C_5H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Mercaptan und Isocyansäureäther $CO.NC_2H_5$, bei 120° (HOFMANN, *B.* 2, 118). — Oel. Schwerer als Wasser. Siedep.: 204—208°. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in Mercaptan, CO_2 und Aethylamin.

2. **Thiocarbaminsäureester** (Xanthogenamide) $NH_2.CS.OR$. Die Ester der Thiocarbaminsäure entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Ester der Xanthogensäuren: $RO.CS_2.R_1 + NH_3 = RO.CS.NH_2 + R_1(SH)$. Es sind krystallisirte, nicht flüchtige Körper, welche von alkoholischem Kali in Rhodankalium, NH_3 und Alkohole zerlegt werden: $RO.CS.NH_2 + KOH = CNSK + NH_3 + R(OH)$. Auch alkoholisches Ammoniak bewirkt bei höherer Temperatur Spaltung in Rhodanammonium und Alkohole (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 33). $RO.CSNH_2 + NH_3 = NH_4.CNS + R(OH)$. Die Xanthogenamide verbinden sich, nach Art primärer Basen, mit Aldehyden unter Wasseraustritt: $2C_2H_5O.CS.NH_2 + C_5H_{10}O = (C_2H_5O.CS.NH)_2.C_5H_{10} + H_2O$.

Methylester $C_2H_5NSO_2 = NH_2.CSOCH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln der Ester $CH_3O.CS_2.CH_3$ oder $CH_3O.CS_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Schmelzp.: 43°.

Aethylester $NH_2.CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf äthylxanthogensaures Aethyl $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5$ (DEBUS, *A.* 75, 128), äthylxanthogensaures Methyl $C_2H_5O.CS_2.CH_3$ (CHANCEL, *J.* 1851, 513) oder auf Aethyldioxysulfocarbonat. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5O.CS.NH_2 + C_2H_5O.CS_2.NH_4 + S$ (DEBUS, *A.* 72, 11). — Monokline Pyramiden. Schmelzp.: 38° (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). Ziemlich schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Mercaptan, Cyansäure und Cyanursäure. $NHCSO.C_2H_5 = C_2H_4(SH) + CNOH$. — Mit Aetzbaryt oder alkoholischem Kali entstehen Weingeist und Rhodanmetall. — P_2O_5 erzeugt Rhodanäthyl (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 34). — Mit Kupferchlorid oder salpetriger Säure entsteht ein Oxydationsprodukt $C_6H_{10}N_2SO_2$.

Verbindungen mit Kupferchlorür u. s. w.: DEBUS, *A.* 82, 262. — $C_3H_7NSO.CuCl$. *Bildung.* Beim Fällen einer wässrigen Lösung des Aethylesters mit überschüssigem Kupfersulfat und dann mit Salzsäure. — Kleine, weifse, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich (mit brauner Farbe) in heifsem Alkohol. — $2C_3H_7NSO.CuCl$. Farblose, schiefe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. — $3C_3H_7NSO.CuCl$. — $4C_3H_7NSO.CuCl$. Grofse, wasserklare, rhombische Krystalle. — $2C_3H_7NSO.CuJ$. — $3C_3H_7NSO.CuJ$. — $C_3H_7NSO.Cu(CNS)$. — $2C_3H_7NSO.3Cu(CNS)$. — $C_3H_7NSO.10Cu(CNS)$. — $2C_3H_7NSO.PtCl_3$ (DEBUS, *A.* 72, 15).

Oxysulfocyanester $C_6H_{10}N_2SO_2 = S\langle{CN.OC_2H_5 \atop CN.OC_2H_5}$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angerührtes Xanthogenamid. $2C_2H_5O.CS.NH_2 + N_2O_3 = C_6H_{10}N_2SO_2 + 2H_2O + S + N_2O$. Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Xanthogenamid mit Kupferchlorid. $6C_3H_7NSO + 4CuCl_2 = 4(C_3H_7NSO.CuCl) + C_6H_{10}N_2SO_2 + 4HCl + S$ (DEBUS, *A.* 82, 277). — Dünne, prismatische Säulen (aus Alkohol). Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in CO_2, Alkohol, NH_3 und Schwefel. — Giebt keine Fällungen mit $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AgNO_3$.

Xanthgoenamid und Isovaleraldehyd. Versetzt man ein Gemenge beider Körper mit etwas Salzsäure und dann mit Alkohol, so wird auf Zusatz von Wasser die Verbindung $C_5H_{10}.(NH.CS.OC_2H_5)_2$ krystallinisch gefällt (BISCHOFF, *B.* 7, 1083). — Dieselbe bildet kleine Blättchen, löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 108°. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und Cyansäure. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Xanthogenamid und Isovaleraldehyd.

Isobutylester $NH_2.CS.OC_4H_9$. *Bildung.* Aus Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9O.CS_2)_2$ und alkoholischem Ammoniak (MYLIUS, *B.* 5, 976). Entsteht auch, neben dem isomeren Ester $NH_2.CO.SC_4H_9$, bei der Einwirkung von HCl auf ein Gemenge von Isobutylalkohol und Rhodankalium (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 380). — Gelblichweifse, rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 36°. Zerfällt bei der Destillation gröfstentheils in Isobutylmercaptan und Cyansäure.

Isoamylester $NH_2.CS.OC_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamyldioxysulfocarbonat und alkoholischem Ammoniak (JOHNSON, *A.* 84, 337). — Oelig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Alkylirte Thiocarbaminsäureester. **Aethylthiocarbaminsaures Aethyl.** $C_5H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl $C_2H_5.NCS$ und Weingeist bei 110° (HOFMANN, *B.* 2, 117). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: 204—208°. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Alkohol, CO_2, H_2S und Aethylamin. $NH(C_2H_5).CSOC_2H_5 + 2H_2O = C_2H_5(OH) + CO_2 + H_2S + C_2H_5.NH_2$. — Mit conc. H_2SO_4 entsteht COS.

Allylthiocarbaminsaures Aethyl $C_6H_{11}NSO = NH(C_3H_5).CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Weingeist bei 100° (HOFMANN, *B.* 2, 119); entsteht auch, neben dem dithiocarbaminsaurem Salze $NH(C_3H_5).CS_2K$, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Senföl (WILL, *A.* 52, 30). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: 210—215° (H.); spec. Gew. = 1,036 bei 14° (W.). Giebt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag (W.)

12. Carbamid, Harnstoff $CH_4N_2O = CO(NH_2)_2$. *Vorkommen.* Im Harn aller Säugethiere, besonders in dem der Fleischfresser. Menschenharn enthält 2—3% Harnstoff; die in 24 Stunden im Harn ausgeschiedene Menge Harnstoff beträgt etwa 30 g. — Im Harn der pflanzenfressenden Vögel fehlt der Harnstoff, im Harn der fleischfressenden Vögel ist etwas Harnstoff enthalten. Jedenfalls enthält der Harn der Fledermäuse Harnstoff; in den eingetrockneten Excrementen der ägyptischen Fledermäuse fand POPP (*A.* 151, 351) 77,8% Harnstoff und nur 1¼% Harnsäure. — Harnstoff findet sich in sämmtlichen Organen der Plagiostomen (STÄDELER. *J.* 1858, 550; 1859, 611); — im Blute des Menschen und der Säugethiere; im Chylus und der Lymphe verschiedener Säugethiere (Gehalt des Blutes, Chylus und der Lymphe an Harnstoff: WÜRTZ, *J.* 1859, 612; POISSEUILLE, GOBLEY, *J.* 1859, 612); — in der Glasfeuchtigkeit des Auges (MILLON, *A.* 66, 128; WÖHLER, *A.* 66, 128); im menschlichen Fruchtwasser (WÖHLER, *A.* 58, 98); im Schweifse; im Speichel (RABUTEAU, *J.* 1873, 877). — In der Kuhmilch; aus 8 Liter Molken erhielt LEFORT (*Z.* 1866, 190) 1,5 g Harnstoff; VOGEL (*J.* 1867, 932) 0,07 g Harnstoff aus 1 Liter Milch. Gehalt verschiedener Organe u. s. w. an Harnstoff: PICARD, *J.* 1878, 994—995.

Bildung. Da Harnstoff identisch mit dem Amid der Kohlensäure ist, so entsteht er, wie überhaupt Säureamide, bei der Einwirkung von NH_3 auf Chlorkohlenoxyd (Chlorid der Kohlensäure) (NATANSON, *A.* 98, 289; BOUCHARDAT, *Z.* 1870, 58); beim Erhitzen von

Kohlensäureäthylester mit Ammoniak auf 180° (NATANSON). Beim Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak im Rohr auf 130—140° (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283) oder bei der Elektrolyse einer kaltgehaltenen, wässrigen Lösung dieses Salzes, unter beständigem Wechsel des Stromes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 22, 481). — Aus thiocarbaminsaurem Ammoniak ($NH_2.CO.S.NH_4 = (NH_2)_2CO + H_2S$) durch Erhitzen oder durch Schütteln mit $PbCO_3$ und Wasser. — Cyansaures Ammoniak wandelt sich beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Harnstoff um (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 12, 266 [1828]). — Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Cyanamid mit wenig Salpetersäure fällt salpetersaurer Harnstoff aus (CANNIZZARO, CLOËZ, *A.* 78, 230). $CN.NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$. Auch durch Behandeln mit 50procentiger Schwefelsäure geht Cyanamid leicht in Harnstoff über (BAUMANN, *B.* 6, 1373). — Beim Behandeln von, mit viel NH_3 versetztem, Knallkupfer mit Schwefelwasserstoff (GLADSTONE, *A.* 66, 2). $C(NO_2)Cu.CN + H_2S = CH_2(NO_2).CN + CuS$ und $CH_2(NO_2).CN + 2NH_3 + H_2S = CO(NH_2)_2 + NH_4.CNS + H_2O$. — Beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd. $C_2O_2(NH_2)_2 + HgO = CO(NH_2)_2 + CO_2 + Hg$ (WILLIAMSON, *Grh. 1*, 404). — Harnstoff erscheint stets als letztes Umwandlungs- und Oxydationsprodukt der Harnsäure. — Guanin giebt beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat, neben anderen Produkten, Harnstoff (STRECKER, *A.* 118, 159). — Guanidin zerfällt beim Kochen mit Baryt in NH_3 und Harnstoff. $CH_5N_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3$ (BAUMANN, *B.* 6, 1376). Auch beim Kochen von Kreatin mit Baryt entsteht, neben anderen Produkten, Harnstoff. — *Darstellung.* Aus Harn. Der Harn wird stark eingedunstet, dann mit starker Salpetersäure gefällt. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, entfärbt die Lösung durch $KMnO_4$ und zerlegt den beim Erkalten auskrystallisirenden salpetersauren Harnstoff mit $BaCO_3$. Man verdampft das Gemisch zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den Harnstoff durch starken Alkohol aus. — Nach BERZELIUS (*P.* 18, 84) wird der Harn im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und sättigt sie bei 50° mit Oxalsäure. Den auskrystallisirten oxalsauren Harnstoff entfärbt man durch Thierkohle und zerlegt ihn dann durch $CaCO_3$. — Die Entfärbung des salpetersauren Harnstoffes gelingt sehr gut, wenn man ihn zur Darstellung von Salpeteräther benutzt, d. h. ihn mit Alkohol und starker Salpetersäure destillirt (MILLON, *A. ch.* [2] 8, 235). — Oder: man erhitzt den rohen salpetersauren Harnstoff mit $^1/_2$Thl. H_2O und $^1/_{10}$Thl. roher Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes Kaliumchlorat ein (ROUSSIN, *J.* 1859, 612). — Auch kann man den Harn vorher entfärben durch Zusatz von salpetersaurem Kupferoxydammoniak und ihn dann eindampfen (DE LUNA, *J.* 1860, 580). — Aus Kaliumcyanat. Man versetzt Kaliumcyanat mit der äquivalenten Menge Ammoniumsulfat, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Nach WILLIAMS (*Z.* 1868, 352) wendet man besser Bleicyanat und Ammoniumsulfat an. — Zur raschen Darstellung kleiner Mengen Harnstoff sättigt man in der Kälte conc. wässriges Ammoniak mit Kohlenoxysulfid COS und schüttelt die Lösung mit in Wasser vertheiltem Bleiweiß. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat hinterlässt beim Verdunsten Harnstoff. $COS + 2NH_3 = NH_2.COSNH_4 = NH_2.CO.NH_2 + H_2S$ (SCHMIDT, *B.* 10, 193).

Lange, quadratische Säulen. Spec. Gew. = 1,30 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); = 1,323 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Schmelzp.: 132° (LIUBAWIN, *B.* 3, 305). Sehr leicht löslich in Wasser, erheblich weniger in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Zerfällt beim Erhitzen wesentlich in NH_3 und Cyanursäure; daneben entstehen Biuret und Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$. Aehnlich verläuft die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Harnstoff, bei der Cyanursäure, Cyansäure, Cyamelid, NH_3 und Melanurensäure gebildet werden (WELTZIEN, *A.* 107, 219). — Trocknes Chlor, in geschmolzenen Harnstoff geleitet erzeugt Cyanursäure, NH_3, NH_4Cl und Stickstoff (WÜRTZ, *A.* 64, 307). — Natriumhypochlorit (oder Hypobromit) und salpetrige Säure zerlegen den Harnstoff in CO_2, Stickstoff und Wasser. $CO(NH_2)_2 + 3NaClO = Na_2CO_3 + NaCl + N_2 + H_2O + 2HCl$; — $CO(NH_2)_2 + 2NHO_2 = CO_2 + N_4 + 3H_2O$. — Harnstoff entwickelt mit Kali, in der Kälte, kein Ammoniak; beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er aber allmählich in CO_2 und NH_3. Dieselbe Spaltung geht rasch vor sich, wenn man Harnstoff mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr über 100° erhitzt. Beim Erhitzen von Harnstoff mit Alkoholen im zugeschmolzenen Rohr werden Carbaminsäureester gebildet (BUNTE, *A.* 151, 181). — Harnstoff zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und CS_2 auf 100° in CO_2 und Rhodanammonium (FLEURY, *A.* 123, 144). $2CO(NH_2)_2 + CS_2 = CO_2 + 2NH_4.CNS$. Schwefelkohlenstoff und Harnstoff setzen sich bei 110° um in COS und Rhodanammonium (LADENBURG, *B.* 1, 273); auch bei Gegenwart von Alkohol entstehen wesentlich dieselben Produkte (COS und NH_4CNS) (LADENBURG, *B.* 2, 271). — Neutrale Kaliumpermanganatlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, und bei 100° nur sehr langsam auf Harnstoff ein; angesäuertes Kaliumpermanganat reagirt bei 100° sehr lebhaft und entwickelt 2 Vol. CO_2 auf je 1 Vol. Stickstoff (BÉCHAMP, *J.* 1856, 696). Eine angesäuerte $^1/_{100}$ Normal-

chamäleonlösung ist bei 100° ohne Wirkung auf Harnstoff (TIEMANN, PREUSSE, *B.* 12, 1915; vrgl. LANGBEIN, *J.* 1868, 294).

Der Harnstoff verbindet sich direkt mit Säuren, einigen Basen und mit Salzen. Gegen Säuren verhält er sich wie eine einwerthige Base. Der Wasserstoff in den Amidgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Mit Aldehyden verbindet sich der Harnstoff direkt und unter Wasserabscheidung. Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Amidosäuren entstehen, unter Entwickelung von NH_3, sogen. Uramidosäuren.

Tabellen für das spec. Gewicht von Harnstofflösungen: SCHMIDT, *Fr.* 1, 242.

Nachweis von Harnstoff. Die conc. wässrige Harnstofflösung giebt mit Salpetersäure und Oxalsäure krystallisirte Niederschläge. — Uebergiefst man ein Harnstoffkryställchen mit einem Tropfen fast concentrirter, wässriger Furfurollösung und fügt sogleich einen Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) hinzu, so entsteht sehr rasch eine violette Färbung, die nach einigen Minuten in purpurviolett übergeht (SCHIFF, *B.* 10, 774).

Quantitative Bestimmung des Harnstoffes. 1) Nach BUNSEN (*A.* 65, 875). Man erhitzt Harnstoff mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung im Rohr auf 220—240° und wägt das gebildete Baryumcarbonat. — Soll diese Methode auf Harn angewendet werden, so ist zu berücksichtigen, dass auch andere Harnbestandtheile (Kreatinin, Allantoïn, Harnsäure u. s. w.) bei dieser Reaktion Ammoniumcarbonat, resp. $BaCO_3$ liefern. Es genügt daher nicht, das Baryumcarbonat zu wägen, man muss auch das gebildete Ammoniak bestimmen, und nur, wenn auf 1 Mol. CO_2 2 Mol. NH_3 erhalten werden, entspricht das Resultat genau dem Gehalte an Harnstoff. — Man vermischt gleiche Volume Harn und alkalischer Chlorbaryumlösung (gesättigte, wässrige Chlorbaryumlösung mit 15—20 ccm 30procentiger Natronlauge pro Liter), filtrirt nach einigen Minuten und titrirt 15 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ Normalsäurelösung, während andere 15 ccm sofort in ein Rohr eingeschlossen und 4 Stunden lang auf 220—230° erhitzt werden. Dann wird das gebildete Baryumcarbonat abfiltrirt, im Filtrate das freie Alkali mit Säurelösung titrirt (der Alkaligehalt darf sich bei reinem Harnstoff nicht geändert haben) und dann das in Lösung befindliche Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das Baryumcarbonat wird gewogen und darin die Kohlensäure bestimmt, durch Zerlegen mit Salzsäure. Hierbei überzeugt man sich, ob ungelöstes Baryumsulfat zurückbleibt. In der salzsauren Lösung des Barytniederschlages ist dann noch auf Oxalsäure zu prüfen (E. SALKOWSKI, *B.* 9, 719). Bemerkungen zu der Methode von BUNSEN: SCHULTZEN, NENCKI, *Fr.* 11, 326; — TRESKIN, *Fr.* 11, 327.

2. Gasometrisch. Man übergiefst den Harn mit bromirter Natronlauge (100 g NaOH gelöst in 250 ccm Wasser und dazu 25 g Brom (KNOP, *Fr.* 9, 226) und fängt den entwickelten Stickstoff über Wasser auf. Apparat hierzu: HÜFNER, *J. pr.* [2] 3, 1. Fehlerquellen: SCHLEICH, *J. pr.* [2] 10, 263. (Im Harn entwickeln auch andere Bestandtheile mit NaBrO Stickstoff). Wendet man stets einprocentige Harnstofflösungen an, so lässt sich der Harnstoffgehalt (im Harn) durch folgende Formel berechnen:

$$h = \frac{v.b - b_1}{760(1 + \alpha.t)} \cdot \frac{1}{354,3}$$

wo v = das abgelesene Volumen Stickstoff bei der Temperatur $t°$ und dem Barometerstand b bedeutet; b_1 = Tension des Wasserdampfes; α = der Ausdehnungscoëfficient 0,00366. Enthält der Harn mehr als 1% Harnstoff, was durch einen vorläufigen Versuch ermittelt wird, so ist derselbe entsprechend zu verdünnen (HÜFNER, *H.* 1, 350). — Nach FENTON (*B.* 11, 1263) sollen mit Natriumhypochlorit genauere Resultate erhalten werden, als mit Natriumhypobromit. Nur darf das Hypochlorit kein freies Alkali enthalten, sondern Alkalicarbonat. Bei Gegenwart freien Alkalis entsteht nämlich Cyanat: $2CO(NH_2)_2 + 3NaClO + 2NaOH = N_2 + 2NaCNO + 3NaCl + 5H_2O$.

3. Nach LIEBIG (*A.* 85, 289). Aus einer verdünnten Harnstofflösung (Harn) wird durch verdünnte Quecksilbernitratlösung aller Harnstoff gefällt. Der Niederschlag enthält auf 1 Mol. Harnstoff 2 Atome Quecksilber. Um den Moment der völligen Ausfällung zu bestimmen, versetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit Sodalösung. So lange noch Harnstoff in Lösung ist, bildet sich ein weifser Niederschlag; ist aller Harnstoff ausgefällt, so erzeugt Soda einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz. Theoretisch genügen zum Ausfällen von 1 Thle. Harnstoff 7,2 Thle. HgO; die Endreaktion (gelber Niederschlag mit Soda) tritt aber erst ein, wenn auf 1 Thle. Harnstoff 7,72 Thle. HgO verbraucht sind. Als Normallösung benutzt man eine Lösung von 71,48 g Quecksilber oder von 77,2 g HgO in Salpetersäure, verdünnt auf 1 Liter. Oder man wägt 96,855 g Sublimat ab, fällt mit verdünnter Natronlauge und löst das gefällte Oxyd, nach dem Waschen, in der nöthigen Menge Salpetersäure. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. Jeder ccm. der Quecksilberlösung entspricht dann 10 mg Harnstoff. — Da Phos-

phorsäure stets im Harn vorkommt und dieselbe mit Quecksilbernitrat ebenfalls eine Fällung erzeugt, so muss sie zunächst entfernt werden. 40 ccm Harn werden mit 20 ccm Barytlösung (1 Vol. Baryumnitratlösung und 2 Vol. kalt gesättigtes Aetzbarytwasser) versetzt, der Niederschlag durch ein trocknes Filter filtrirt und vom Filtrat 15 ccm (= 10 ccm Harn) zum Titriren verwendet. (Enthält der Harn viel Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Ammoniumcarbonat, so muss natürlich ein gröfseres Volumen Barytlösung zugesetzt werden). Enthält der Harn mehr als 2% Harnstoff, so ergiebt die Titrirung ein zu geringes Resultat und muss daher der Harn zuvor entsprechend verdünnt werden. (Die erste Titrirung ist dann nur als Vorversuch zu betrachten). Enthält der Harn weniger als 2% Harnstoff, so giebt die Titrirung ein etwas zu hohes Resultat. Man zieht dann von der Summe der verbrauchten ccm Quecksilberlösung 0,1 ccm für je 5 ccm Quecksilberlösung, die man weniger als 30 ccm verbraucht, ab. (Beispiel: 15 ccm Harn verbrauchten 25 ccm Quecksilberlösung, also 5 ccm weniger als 30 ccm, demnach corrigirter Quecksilberverbrauch = 25,0—0,1 = 24,9 ccm). — Nach PFLÜGER (*Fr.* 19, 378) ist diese Correktion ungenau und wird von ihm durch ein anderes Verfahren ermittelt. — Enthält der Harn Kochsalz (1—$1^1/_2$%), so setzt dieses sich mit Quecksilbernitrat um in Salpeter und Sublimat; Sublimat fällt aber eine schwach saure Harnstofflösung nicht. Es muss daher das Chlor vorher ausgefällt werden. Zu diesem Zweck ermittelt man den Chlorgehalt des Harns durch Titriren mit Silberlösung (29,075 g $AgNO_3$ im Liter), setzt zu dem mit Barytlösung vermischten, filtrirten und mit HNO_3 angesäuerten Harn die erforderliche Menge Silberlösung, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Harnstoff mit Quecksilberlösung. — Oder man verfährt nach der Vorschrift von RAUTENBERG (*A.* 133, 55). Einen Gehalt des Harns an Albumin entfernt man durch Erhitzen des mit Essigsäure angesäuerten Harns. Kommt in Harn Ammoniumcarbonat vor (Zersetzungsprodukt des Harnstoffes), so versetzt man denselben mit Barytlösung und erwärmt, bis alles NH_3 entweicht. Specielleres über Harnstoffbestimmung siehe: NEUBAUER, u. VOGEL, Anleitung zur Analyse des Harns.

Verbindungen des Harnstoffes mit Säuren. $2CH_4N_2O.HCl$. Zerfliefsliche Blätter (DESSAIGNES, *J.* 1854, 677). — $CH_4N_2O.HCl$. Sehr zerfliefsliche, blättrige Massen. Zerfällt beim Lösen in Wasser in HCl und freien Harnstoff (ERDMANN, KRUTSCH, *J. pr.* 25, 506). Zerfällt beim Erhitzen in Salmiak und Cyanursäure. — $CH_4N_2O.NHO_3$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 729). Wenig löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in conc. Salpetersäure. — Entwickelt bei 140° ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickoxydul und hinterlässt Ammoniumnitrat, neben unzersetztem salpetersaurem Harnstoff. $4(CH_4N_2O.NHO_3) = 2CO_2 + N_2O + 2CH_4N_2O + 3NH_4.NO_3$ (PELOUZE, *A.* 44, 106). Daneben entsteht wenig Cyanursäure (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). — $CH_4N_2O.H_3PO_4$. Rhombische Krystalle (LEHMANN, *J.* 1866, 722). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Entwickelt beim Erhitzen CO_2 und NH_3 und hinterlässt Metaphosphorsäure. Wird von $MgSO_4$ und $AgNO_3$ nur nach dem Zusatz von NH_3 gefällt (BIRNBAUM, SCHMELTZER, *Z.* 1869, 207). — $3CH_4N_2O.2H_3PO_4$. Wurde zufällig erhalten. Krystalle. Zerfällt leicht in Harnstoff und die einfach saure Verbindung. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen Cyanursäure ab (BIRNBAUM, SCHMELTZER).

Verbindungen des Harnstoffes mit organischen Säuren: HLASIWETZ, *J.* 1856, 698; LOSCHMIDT, *J.* 1866, 656. — Trichloressigsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_2HCl_3O_2$. Tafeln (aus absol. Alkohol) (CLERMONT, *J.* 1873, 536). — Oxalsaurer Harnstoff. $2CH_4N_2O.C_2H_2O_4$. Monokline Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1866, 376). Löslich in 23 Thln. Wasser von 15° und in 60,5 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,833) bei 16° (BERZELIUS). Entwickelt beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3 und hinterlässt Cyanursäure. — $CH_4N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Harnstoff (LIUBAWIN, *A. Spl.* 8, 83). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heifsem. — Bernsteinsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_6O_4$. Monokline Säulen (L.), Schmelzp.: 145° (H.). — Fumarsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (L.). — Maleïnsaurer Harnstoff 1) $2CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Monokline Säulen (L.); — $CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Kurze, dicke, monokline Säulen (L.). — Aepfelsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_4H_6O_5$. Sechsseitige, monokline Tafeln (L.). — Weinsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_6O_6$. Sechsseitige, rhombische Prismen (L.); — $CH_4N_2O.2C_4H_6O_6$ (H.). — Citronensaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_6H_8O_7$. Krystalle (H.); — $2CH_4N_2O.C_6H_8O_7$. Sechsseitige, trikline Säulen (L.). — Cyanursaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_3N_3H_3O_3$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Cyanursäure (KODWEISS, *P.* 19, 11; WIEDEMANN, *A.* 68, 326). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Harnstoff (WELTZIEN, *A.* 132, 220). — Sehr kleine, monokline Nadeln.

Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen: NEUBAUER, KERNER, *A.* 101, 337; WERTHER, *J. pr.* 35, 5. — $NH_4Cl.CH_4N_2O$. Quadratische Tafeln oder Nadeln. Zerfliefslich. Wird von reinem Wasser theilweise zersetzt (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545); — $2(NH_4Cl.CH_4N_2O) + CH_4N_2O.HCl$. *Bildung.* Beim Auflösen von Harnstoff in Natriumhypochlorit oder

in Bleichkalklösung (BECKMANN, *A.* 91, 367). — Große Blätter. Löslich in Aetheralkohol. — $NaCl.CH_4N_2O + H_2O$. Schiefe, rhombische Säulen. Zerfließlich. Schmelzp.: 60—70°. Durch absoluten Alkohol wird der Verbindung Harnstoff entzogen (W.). — $NaNO_3.CH_4N_2O + H_2O$. Lange Prismen (W.). — $Mg(NO_3)_2.4CH_4N_2O$ (W.). — $Ca(NO_3)_2.6CH_4N_2O$ (W.). — $ZnCl_2.2CH_4N_2O$. Sehr zerfließliche Krystalle (N., K.). — $CdCl_2.CH_4N_2O$. Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (N., K.). — $HgO.CH_4N_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von HgO in eine heiße Harnstofflösung (DESSAIGNES, *A.* 82, 232). — Pulver oder Krusten (LIEBIG, *A.* 85, 289); — $3HgO.2CH_4N_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen von $HgCl_2$ mit einer Lösung von Harnstoff und Kali (LIEBIG). — Der dicke, weiße, gelatinöse Niederschlag wandelt sich beim Kochen mit Wasser in ein gelbes, körniges Pulver um, das beim Trocknen röthlichgelb wird; — $2HgO.CH_4N_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen von $Hg(NO_3)_2$ mit einer alkalischen Harnstofflösung. Der etwas gelatinöse weiße Niederschlag wird beim Kochen zu einem sandigen Pulver (LIEBIG); — $HgCl_2.CH_4N_2O$. Platte Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt. Leichter löslich in siedendem, absolutem Alkohol. Giebt mit überschüssiger Salpetersäure oder Oxalsäure keinen Niederschlag (W.). — $HgO.CH_4N_2O.HNO_3$. *Darstellung.* Beim Eingießen einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff in eine mit etwas NHO_3 versetzte, mäßig verdünnte Lösung von $Hg(NO_3)_2$ (LIEBIG). — Krystallinische Krusten. Wird durch kochendes Wasser zersetzt; — $3HgO.2(CH_4N_2O.HNO_3)$. *Darstellung.* Versetzt man eine Harnstofflösung mit einer verdünnten Lösung von Quecksilbernitrat, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und lässt den Brei bei 40—50° stehen, so verwandelt sich der Niederschlag in sechsseitige Blättchen (LIEBIG). — Das Salz wurde nur gemengt erhalten mit den anderen Quecksilberverbindungen; — $2HgO.(CH_4N_2O.HNO_3)$. *Bildung.* Durch Fällen sehr verdünnter Lösungen von Harnstoff und Quecksilbernitrat (LIEBIG). — Körniges Pulver. Auf der Bildung dieses Niederschlages beruht das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung. — $CH_4N_2O.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Orangerothe Prismen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; — $2CH_4N_2O.HCl.AuCl_3$. Gelbe, feine Nadeln. Aeußerst leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether (HEINTZ, *A.* 202, 264). — $(CH_4N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Zerfließliche, gelbe Tafeln. Aeußerst löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether (HEINTZ, *A.* 198, 91). — $PdCl_2.2CH_4N_2O$. *Bildung.* Beim Fällen von Harnstoff mit säurefreiem Palladiumchlorür (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 469). — Bräunlichgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in conc. Harnstofflösung (Trennung des Palladiums vom Platin). — $CuCl_2.2CH_4N_2O$. Kleine blaue Krystalle. Löst sich in Wasser unter Abscheidung eines weißlichen Pulvers (N., K.). — $CH_2N_2O.Ag_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von frischgefälltem Silberoxyd in Harnstoff (LIEBIG, *A.* 85, 293); durch Fällen einer Lösung von Harnstoff und $AgNO_3$ mit Natron (MULDER, *B.* 6, 1019). — Der anfangs gallertige Niederschlag wird beim Stehen consistenter. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in NH_3. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Harnstoff und Silberoxyd; — $AgNO_3.CH_4N_2O$. Große, schiefrhombische Säulen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Silbercyanat (W.).

Harnstoff und Isocyansäureäther $C_7H_{14}N_4O_3 = 2C_2H_5.NCO + CH_4N_2O$. *Bildung.* Aus isocyansaurem Aethyl und Harnstoff bei 100° (HOFMANN, *J.* 1861, 509). — Seideglänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3, CO_2 und Aethylamin. — Vielleicht gehört hierher auch der Körper $C_{13}H_{25}N_5O_4$, den GAUTIER (*J.* 1868, 647) bei der Oxydation von Isopropionitril $C_2H_5.NC$ mit Silberoxyd erhielt. Derselbe ist krystallinisch, siedet über 200° und löst sich in Wasser und Alkohol.

Isuretin $CH_4N_2O = NH:CH.NH(OH)$. *Bildung.* Aus Hydroxylamin und Blausäure. $NH_3O + CNH = CH_4N_2O$ (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 295). — *Darstellung.* Eine alkoholische Hydroxylaminlösung bleibt 48 Stunden lang mit starker Blausäure stehen und wird dann bei 40° concentrirt. — Rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 104—105°. Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem absolutem Alkohol. Erzeugt in den Lösungen von Cu—, Pb— und Quecksilbersalzen Niederschläge. Scheidet aus $AgNO_3$ beim Erwärmen Silber aus. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. — Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 140° in CO_2, NH_3 und Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. Beim Kochen von 1 Thl. Isuretin mit 1 Thl. Wasser entstehen NH_3, CO_2, Stickstoff, Biuret, Harnstoff und Guanidin; beim Kochen mit 15 Thln. Wasser treten hauptsächlich Ameisensäure, NH_3 und Stickstoff auf. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind aber sehr unbeständig und zersetzen sich in der Wärme. Erwärmt man Isuretin mit verdünnten Säuren, so zerfällt es in Ameisensäure, NH_3 und Hydroxylamin. $CH_4N_2O + H_2O = CH_2O_2 + NH_3 + NH_3O$. — Mit Chlorbenzoyl C_7H_5OCl entsteht Dibenzhydroxamsäure $NH(C_7H_5O)_2O$.

$CH_2N_2OHg.HgCl_2$. Isuretinlösung giebt mit $HgCl_2$ einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der nach einiger Zeit dichter und dunkelgelb wird. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in HCl.

$CH_4N_2O.HCl$. Aeufserst zerfliefsliche, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in absolutem Alkohol. — $(CH_4N_2O)_2.H_2SO_4$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — Saures Oxalat $CH_4N_2O.C_2H_2O_4$. Flache Prismen, in Wasser ziemlich schwer löslich. — Das neutrale Oxalat wurde nicht rein erhalten; es ist leichter löslich als das saure Salz. — Pikrat $CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hydroxylharnstoff $CH_4N_2O_2 = NH_2.CO.NH(OH)$. *Bildung.* Aus Cyansäure und Hydroxylamin. $NH_3O + CNHO = CH_4N_2O_2$ (DRESLER, STEIN, *A.* 150, 242). — *Darstellung.* Man löst salpetersaures Hydroxylamin in 2—3 Vol. absoluten Alkohols, kühlt auf — 10° bis — 15° ab, setzt allmählich eine conc. wässrige Lösung von Kaliumcyanat hinzu und filtrirt vom Salpeter ab. Zum Filtrat setzt man Aether und, wenn dadurch eine wässrige Schicht und keine Krystalle ausfallen, noch absoluten Alkohol hinzu. Man filtrirt, verdunstet den Aether bei gelinder Wärme und krystallisirt den Hydroxylharnstoff aus Alkohol um.

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 128—130°. Zerfällt bei längerem Schmelzen in CO_2, NH_3 und Harnstoff. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt, bei Siedehitze, Quecksilberoxyd zu Metall. Scheidet aus FEHLING'scher Lösung Cu_2O ab. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung, welche beim Kochen, oder auf Zusatz von Säuren, verschwindet. Wird von Säuren schon in der Kälte zersetzt.

Verbindungen mit Basen: HODGES, *A.* 182, 214. — $K.CH_3N_2O_2.CH_4N_2O_2$. *Bildung.* Durch Fällen einer Lösung von Hydroxylharnstoff in absolutem Alkohol mit einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. — $2(C_2H_3O_2Pb.CH_3N_2O_2) + CH_4N_2O$. *Bildung.* Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker. — Kleine Krystalle. — $4(Cu.CH_2N_2O_2) + C_2H_4O_2$. Dunkelolivengrüner Niederschlag.

Findet die Einwirkung der Cyansäure auf Hydroxylamin nicht in der Kälte statt, so wird wenig oder gar kein Hydroxylaminharnstoff gebildet, sondern gewöhnlicher Harnstoff, Hydroxylbiuret und ein Salz $K.C_4H_9N_6O_6$ (DRESLER, STEIN, *A.* 150, 248).

Hydroxylbiuret $C_2H_5N_3O_3 = NH_3O + 2CNHO$. *Darstellung.* Nicht sehr conc. Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und Kaliumcyanat werden vermischt, mit Alkohol gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Durch Aether wird aus dem Rückstand eine ölige Schicht abgeschieden. Die ätherische Schicht hebt man ab, destillirt den Aether zum Theil ab und verdunstet den Rest über Schwefelsäure.

Mikroskopische, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Silberlösung, beim Erwärmen, einen weifsen, flockigen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Spiegelbildung reducirt. Reducirt HgO und FEHLING'sche Lösung. Giebt mit CuO ein hellgrünes, in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz. — Zerfällt mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte in Hydroxylharnstoff, CO_2 und Ammoniak. $C_2H_5N_3O_3 = CH_4N_2O + CNOH$. — Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

Salz $K.C_4H_9N_6O_6$. Wurde einmal aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumcyanat erhalten, als das alkoholische Filtrat vom Salpeter nicht sofort mit Aether gefällt wurde, sondern eine Nacht über, bei Sommerwärme, gestanden hatte. — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (von 90°). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung.

Substituirte Harnstoffe. 1. Derivate mit einwerthigen Alkoholradikalen. Die alkylirten Harnstoffe entstehen: 1) durch Umwandlung der cyansauren Salze der Alkoholbasen in der Wärme. $CNHO.C_2H_5(NH_2) = NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. (Bei den Darstellungen verwendet man Kaliumcyanat und das Sulfat der entsprechenden Base). — 2) Durch direkte Vereinigung von Isocyansäureäthern CO.NR mit Ammoniak oder Alkoholbasen. $CONC_2H_5 + NH_2(CH_3) = N(C_2H_5)H.CO.NH(CH)_3$. — Beide Reaktionen gelingen aber nur mit primären oder sekundären Alkoholbasen. — 3) Bei der Einwirkung von Wasser auf Isocyansäureäther. $2CO.NC_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5NH_2 + CO.NC_2H_5$ und $C_2H_5.NH_2 + CO.NC_2H_5 = CO(NHC_2H_5)_2$. Manche Isocyansäureäther liefern sogar bei der Einwirkung von Kali substituirte Harnstoffe, anstatt dadurch in CO_2 und eine Alkoholbase zu zerfallen. — 4) Bei der Einwirkung von $CO.Cl_2$ auf Imidbasen. $2NH(CH_3)_2 + CO.Cl_2 = CO[N(CH_3)_2]_2 + 2HCl$. — Die substituirten Harnstoffe mit einem aromatischen Alkoholradikal entstehen sehr leicht beim Erhitzen von Harnstoffen mit aromatischen Basen: $2C_6H_5.NH_2 + CO(NH_2)_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_3$. Sogar Amidosäuren verbinden sich in dieser Weise mit Harnstoff: $NH_2.C_6H_4.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3$. — Die alkylirten Harnstoffe sind, mit Ausnahme der tetrasubstituirten Derivate $CO.(NR_2)_2$, fest. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls ab. Die zwei- und dreifach alkylirten Harnstoffe $[N(C_2H_5)_2.CO.NHC_2H_5 \ldots]$ verflüchtigen sich unzersetzt; die anderen zerfallen beim

Erhitzen unter Bildung von NH_3, Cyanursäure u. s. w. — Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in CO_2 und NH_3, resp. Alkoholbasen. Sekundäre Harnstoffe von der Form $CO(NH.R)_2$ geben mit salpetriger Säure Nitrosoderivate NHR.CO.N(NO)R. — Primäre und sekundäre Harnstoffe ($CO.N_2H_3R$ und $CO.N_2H_2R_2$) verbinden sich mit Säuren (NHO_3), die tertiären $CO.N_2HR_3$ und quaternären $CO.N_2R_4$ nicht. — **Alkylirte Harnstoffe**: WÜRTZ, *Répert. chimie pure*, (1862) 4, 199.

Methylharnstoff $C_2H_6N_2O = NH_2.CO.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus NH_3 und Isocyansäuremethyläther (W.). — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $C_2H_6N_2O.NHO_3$. — Das Oxalat ist ein krystallinischer Niederschlag.

Dimethylharnstoff $C_3H_8N_2O = CO(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Methylamin und $CH_3.NCO$ oder bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf Isocyansäuremethyläther (W.). — Schmelzp.: 99,5—102,5°; Siedep.: 268—273° (cor.). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Zerfliefsliche Krystalle.

Tetramethylharnstoff $C_5H_{12}N_2O = CO.[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Benzollösung von überschüssigem Dimethylamin (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1164). — Flüssig. Siedep.: 175—177°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylharnstoff $C_3H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Isocyansäureäthyläther und NH_3, oder aus Aethylaminsulfat und Kaliumcyanat (W.; LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 11). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 92°. Spec. Gew. = 1,213 bei 18° (LEUCKART). Zerfliefslich. Ungemein löslich in Wasser, kaltem Alkohol, $CHCl_3$, siedendem Benzol und CS_2. Unlöslich in absolutem Aether (L.). — Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und wenig Aethylamin und hinterlässt einen Rückstand von Diäthylcyanursäure. — Zerfällt mit salpetriger Säure oder mit Natriumhypochlorit in Alkohol, Stickstoff und CO_2. — Beim Verdunsten der wässrigen Lösung von Aethylharnstoff mit $AgNO_3$ hinterbleibt Silbercyanat (L.). — $2C_3H_8N_2O.HCl$ (L.). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Wird nur aus sehr conc. Lösungen von Aethylharnstoff durch HNO_3 gefällt. Schmilzt unter 60° (L.). — $2C_3H_8N_2O.C_2H_2O_4$. Tafeln. — $(C_3H_7N_2O)_2Hg$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (LEUCKART).

Aethylsemicarbazid $C_3H_9N_3O = NH_2.CO.N_2H_2(C_2H_5)$. *Darstellung.* Man erhitzt conc. wässrige Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aethylhydrazin $N_2H_3(C_2H_5).HCl$ zum Kochen, lässt erkalten, versetzt mit festem Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (E. FISCHER, *A.* 199, 284). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und in conc. Alkalien. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt HgO und FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme.

Diäthylharnstoff $C_5H_{12}N_2O$. 1) **Symmetrischer.** $CO(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Wasser und Isocyansäureäthyläther oder aus Aethylamin und Isocyansäureäthyläther (WÜRTZ). — Triäthylbiuret zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Isocyansäureäthyläther. $C_8H_{17}N_3O_2 = C_2H_5NCO + C_5H_{12}N_2O$ (LIMPRICHT, HABICH, *A.* 109, 105). — Prismen. Schmelzp.; 112,5° (W.); 106° (L., H.); 107,5—110° (ZOTTA, *A.* 179, 102); Siedep.: 263° (cor.) (W.). Spec. Gew. = 1,0415 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — Absorbirt Salzsäuregas unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in salzsaures Aethylamin und salzsauren Isocyansäureäthyläther zerfällt (L., H).

$C_5H_{12}N_2O.HNO_3$. Sehr zerfliefsliche Prismen.

Nitrosodiäthylharnstoff. $C_5H_{11}N_3O_2 = NH(C_2H_5).CO.N(NO)C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylharnstoff (ZOTTA, *A.* 179, 102). — *Darstellung.* Man löst 50 g Diäthylharnstoff in 200 g Wasser und 35 g H_2SO_4, kühlt ab und setzt allmählich die theoretische Menge $NaNO_2$ hinzu. Der meiste Nitrosoharnstoff fällt als rothgelbes Oel aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (E. FISCHER, *A.* 199, 284). — Tafeln. Schmelzp.: 5°. Wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich schon unter 100° heftig unter Bildung von Isocyansäureäther, Stickstoff und Aethylen. $C_5H_{11}N_3O_2 = C_2H_5.NCO + N_2 + C_2H_4 + H_2O$. — Kalilauge wirkt heftig ein. — Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

s-Diäthylsemicarbazid $C_5H_{13}N_3O = NH(C_2H_5).CO.N(NH_2)C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosodiäthylharnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung (E. FISCHER, *A.* 199, 284). — Krystallisirt schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure glatt in CO_2, Aethylamin und Aethylhydrazin $C_2H_5NH(NH_2)$. — Einsäurige Base. — $C_5H_{13}N_3O.HCl$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. — $(C_5H_{13}N_3O.HCl)_2PtCl_4$. Schwer löslich in Alkohol.

2. **Unsymmetrischer Diäthylharnstoff** $NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylaminsalz und Kaliumcyanat (VOLHARD, *A.* 119, 360). — Während der symmetrische

Diäthylharnstoff beim Behandeln mit Alkalien, in CO_2 und Aethylamin zerfällt, wird der unsymmetrische Harnstoff dadurch in CO_2, NH_3 und Diäthylamin gespalten.

a-**Diäthylsemicarbazid** $C_5H_{13}N_3O = NH_2.CO.NH.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylhydrazin $(C_2H_5)_2N.NH_2$ und Cyansäure (E. FISCHER, *A.* 199, 312). — *Darstellung.* Rohes Diäthylhydrazin wird mit HCl neutralisirt und die Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanat zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das meiste Diäthylsemicarbazid aus; den Rest gewinnt man durch Zusatz von festem Aetzkali. — Feine lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Aether und in conc. Alkalien. Reducirt, selbst beim Kochen, nur sehr langsam Fehling'sche Lösung. Einsäurige Base. — $(C_5H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Nitrosodiäthylsemicarbazid $C_5H_{12}N_4O_2 = NH_2.CO.N(NO).N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Diäthylsemicarbazid in 2,5 g Schwefelsäure (von 20%) und 10 g Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit (FISCHER). — Gelbe Blättchen. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen total zerstört. Noch leichter wirkt verdünnte Kalilauge ein, welche momentan Zersetzung in CO_2, NH_3, Diäthylamin und Stickoxydul bewirkt.

Triäthylharnstoff $C_7H_{16}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Isocyansäureäthyläther und Diäthylamin (WÜRTZ). Entsteht nicht aus Triäthylamin und Cyansäuredampf (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Krystalle. Schmelzp.: 63° (H.); Siedep.: 223° (cor.) (H.), 235° (W.). Verbindet sich nicht mit Säuren; giebt auch keine Doppelsalze mit Platin- oder Goldchlorid.

Teträthylharnstoff $C_9H_{20}N_2O = CO[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroïn (MICHLER, *B.* 8, 1664). Entsteht nicht aus Kaliumcyanat und Teträthyliumsulfat $[N(C_2H_5)_4]_2SO_4$ (BRÜNING, *A.* 104, 201); kann auch nicht durch Anlagern von Triäthylamin an Isocyansäureäther gebildet werden (HOFMANN, *J.* 1862, 335). — Flüssig. Siedep.: 205°. Löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar.

Methyläthylharnstoff $C_4H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Methylamin und Isocyansäureäthyläther (WÜRTZ). — Schmelzp.: 52—53°, Siedep.: 266—268°.

Beim Erhitzen von Aethylcarbaminsäureester mit Methylamin auf 200° entsteht ein Methyläthylharnstoff, der sehr zerfließliche, lange Nadeln bildet, bei 107° schmilzt, sich leicht in Alkohol, aber gar nicht in absolutem Alkohol löst. Durch Erhitzen von Methylcarbaminsäureester $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit (in Holzgeist gelöstem) Aethylamin entsteht ein schwieriger krystallisirender Methyläthylharnstoff, der bei 75° schmilzt. Nach öfterem Erhitzen schmelzen beide Harnstoffe bei 92—112° (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 359).

Isobutylpseudobutylharnstoff $C_9H_{20}N_2O = C(CH_3)_3.NH.CO.NH[CH_2.CH(CH_3)_2]$. *Bildung.* Aus Pseudobutylisocyanat $CO.N.C(CH_3)_3$ und Isobutylamin (BRAUNER, *B.* 12, 1875). — Schmelzp.: 163°.

Dipseudobutylharnstoff $CO.NH[C(CH_3)_3]_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Wasser, Kali oder Pseudobutylamin auf Isocyansäurepseudobutyläther (BRAUNER, *B.* 12, 1875). — Schmelzp.: 242°.

Amylharnstoff $C_6H_{14}N_2O$. 1) Isoamylharnstoff $NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isoamylisocyanat und NH_3 (CUSTER, *B.* 12, 1330). — Strahlige Krystalle. Schmelzp.: 89—91°. Schwer löslich in Wasser. Das Nitrat ist schwer löslich in Wasser.

Für einen (unreinen?) Isoamylharnstoff hat WÜRTZ (*A.* 139, 330) den Schmelzpunkt 120° gegeben; von demselben löste sich 1 Thl. in 28,1 Thl. Wasser von 27°.

2) Amylharnstoff mit tertiärem Amyl $NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Jodür des tertiären Amyls $C_5H_{11}J$ und Silbercyanat wird der Aether $CO.NC_5H_{11}$ dargestellt und dieser mit Ammoniak geschüttelt (WÜRTZ, *A.* 139, 328). — Nadeln. Schmilzt gegen 151°. 1 Thl. löst sich in 79,3 Thle. Wasser von 27°. Verbindet sich mit Salpetersäure; erwärmt man aber den Körper mit starker Salpetersäure, so wird gewöhnlicher Harnstoff gebildet.

Diamylharnstoff $C_{11}H_{24}N_2O$. 1) Diisoamylharnstoff. $CO.NH.[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Isoamylisocyanat und Isoamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1330). — Nadeln. Schmelzp.: 37—39°; Siedep.: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit HNO_3.

2) Mit tertiärem Amyl $CO.NH[C(CH_3)_2.C_2H_5]_2$. — *Bildung.* Der Isocyansäureäther des tertiären Amyls $CO.N.C_5H_{11}$ zerfällt bei der Einwirkung von Kalilauge, nicht in CO_2 und Amylamin, sondern liefert Diamylharnstoff (WÜRTZ, *A.* 139, 330). — Nadeln.

Sehr flüchtig. Sublimirt ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3.

Triisoamylharnstoff $C_{16}H_{34}N_2O = N(C_5H_{11})_2.CO.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Isoamylisocyanat und Diisoamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1331). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 260°.

Tetraisoamylharnstoff $C_{21}H_{44}N_2O = CO[N(C_5H_{11})_2]_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf eine ätherische Lösung von Diisoamylamin. $ClCO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + HCl$ und $N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = CO[N(C_5H_{11})_2]_2 + C_2H_5(OH)$ (CUSTER, *B.* 12, 1332). — Dickflüssiges Oel von unangenehmem Geruche. Siedep.: 240—241°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexylharnstoff, mit normalem Hexyl, entsteht nach PELOUZE u. CAHOURS, (*J.* 1863, 527) aus isocyansaurem Hexyl und NH_3.

Pseudohexylharnstoff $C_7H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Isocyanat des sekundären Hexyls $C_6H_{13}.NCO$ und Ammoniak (CHYDENIUS, *Z.* 1867, 382). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 127°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von conc. Kalilauge, im Rohr, erst bei 230—250° angegriffen.

Allylharnstoff $C_4H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxalylthiosinamin mit Silbernitrat (MALY, *Z.* 1869, 261) $N_2.CO.C_2O_2.C_3H_5.H + 2H_2O + 2AgNO_3 = NH_2.CO.NH.C_3H_5 + Ag_2C_2O_4 + 2HNO_3$. — Prismen. Schmelzp.: 241°.

Diallylharnstoff (Sinapolin) $C_7H_{12}N_2O = CO(NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Allylsenföl $CS.NC_3H_5$ mit Bleioxydhydrat (SIMON, *P.* 50, 377), oder mit Barytwasser (WILL, *A.* 52, 27). $CS.NC_3H_5 + PbO = PbS + CO.NC_3H_5$ und $2CO.N(C_3H_5)_2 + H_2O = CO_2 + CO.(NH.C_3H_5)_2$; — beim Erwärmen von Allylisocyanat $C_3H_5.NCO$ mit Wasser (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 300). — Blättchen. Schmelzp.: 100° (W.). Lässt sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Absorbirt trocknes Salzsäuregas unter Bildung der dickflüssigen Verbindung $C_7H_{12}N_2O.HCl$, die beim Vermischen mit Wasser einen Theil des Sinapolins abscheidet.

Aethylallylharnstoff $C_6H_{12}N_2O = NH(C_3H_5).CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Allylisocyanat (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 300). — Prismen.

2. Derivate mit mehrwerthigen Alkoholradikalen. **Aethylenharnstoff** $C_4H_{10}N_4O_2 = (NH_2.CO.NH)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus salzsaurem Aethylendiamin $N_2H_4(C_2H_4).2HCl$ und Silbercyanat (VOLHARD, *A.* 119, 349). — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem, schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Säuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Nur mit Salzsäuregas entsteht eine Verbindung, die aber durch Wasser zersetzt wird. — Giebt, selbst in grofser Verdünnung, mit einer sauren Lösung von Quecksilbernitrat eine weifse, käsige Fällung.

$(C_4H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkel orangegelbe Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $C_4H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Schuppen.

Aethylidenharnstoff $C_3H_6N_2O$ — s. Harnstoff und Aldehyde.

Diäthyläthylenharnstoff $C_8H_{18}N_4O_2$. a) α-Harnstoff $C_2H_4(NC_2H_5.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus bromwasserstoffsaurem Diäthyläthylendiamin und Silbercyanat (VOLHARD). — Platte Nadeln (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 124°. Zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Diäthyläthylendiaminsalz. — $(C_8H_{18}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser. — b) β-Harnstoff $C_2H_4(NH.CO.NHC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendiamin und Isocyansäureäthyläther (VOLHARD). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Aethylamin und Aethylendiamin. — Verbindet sich nicht mit Säuren und giebt auch kein Platindoppelsalz.

Harnstoff und Aldehyde. Harnstoff verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Wendet man Harnstofflösungen an, so entsteht meist ein Diureïd, d. h. es treten 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Aldehyd in Wechselwirkung. Mit festem Harnstoff erhält man gewöhnlich ein Triureïd, d. h. ein Derivat, das sich von 3 Mol. Harnstoff ableitet. Durch Erwärmen mit überschüssigem Aldehyd gehen Di- und Triureïde in Tetrureïde und Hexureïde über (H. SCHIFF, *A.* 151, 186). Die Aldehydureïde sind fest, wenig löslich und indifferent. Sie verbinden sich weder mit Basen noch mit Säuren und liefern auch keine Platindoppelsalze. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen die Ureïde in ihre Componenten: Harnstoff und Aldehyde.

Aethylidenharnstoff $C_3H_6N_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Harnstoff in einem Gemisch gleicher Volume Aldehyd und absol. Alkohol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154°. Fängt bei 160° an sich zu zersetzen. Kaum löslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Wird von conc. Säuren schon in der Kälte gespalten. Zerfällt bei 160—180° in NH_3, Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ und Oxytrialdin. $3C_3H_6N_2O = NH_3 + C_3H_4N_4O_2 + C_6H_{11}NO$.

Dichloräthylidenharnstoff $C_3H_4Cl_2N_2O = CO(NH)_2.CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Dichloraldehyd und wässriger Harnstofflösung (SCHIFF). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Chloralharnstoff (JACOBSEN, *A.* 157, 246). a) Verbindung $C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen von Chloral mit überschüssiger, concentrirter Harnstofflösung. — Schuppen oder rhombische Krystalle. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung; es entweicht Chloral, und zurück bleibt Cyanursäure. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. — b) Verbindung $2C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben der ersten Verbindung, bei Anwendung höchst concentrirter Harnstofflösung und scheidet sich zuerst ab; entsteht reichlicher bei überschüssigem Chloral. — Schuppen. Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. — Beide Chloralverbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zersetzen sich aber leicht beim Erwärmen mit Alkalien. — c) Verbindung $C_3H_5Cl_2N_3O = NH_2.CO.NH.C(NH).CHCl_2$ (?). *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 10 g Harnstoff mit 12 g Chloralcyanhydrat auf 105° (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1069). — Kleine Nadeln. Sehr beständig. Löst sich in einem Gemisch von Eisessig und Vitriolöl; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Oenanthodiureïd $C_9H_{20}N_4O_2 = (CO.N_2H_3)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Oenanthol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Ist nur im frischen Zustande etwas in Alkohol löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 166°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure, Hydrönanthamid, Oenanthoxaldin. — Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht gespalten in Harnstoff und Oenanthol.

Diönanthotriureïd $C_{17}H_{36}N_6O_3 = (CO.N_2H_2)_3.(C_7H_{14})_2H_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Harnstoff mit Oenanthol (SCHIFF). — Krystallpulver. Schmelzp.: 162°. Kaum löslich. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, Cyanursäure und Hydrönanthamid: $3C_{17}H_{36}N_6O_3 = 5NH_3 + 3(CNHO)_3 + 2N_2(C_7H_{14})_3$. — Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Harnstoff und Oenanthol zerlegt. — Erwärmt man das Di- oder Triureïd mit Oenanthol auf dem Wasserbade, so entstehen **Oenanthotetrureïd** und **Oenanthohexureïd**. Das Tetrureïd $C_{25}H_{52}N_8O_4$ ($= 4CH_4N_2O + 3C_7H_{14}O - 3H_2O$) ist ein amorphes, gelbes Pulver; Schmelzp.: 155°. — Das Hexureïd $C_{41}H_{84}N_{12}O_6$ ($= 6CH_4N_2O + 5C_7H_{14}O - 5H_2O$) ist eine hornige Masse, die bei 150° geschmolzen erscheint. — Tetr- und Hexureïd sind in Wasser unlöslich, etwas löslich in Alkohol und Aether. Beim Benetzen mit Wasser schwellen sie auf.

Akryldiureïd $C_5H_{10}N_4O_2 = (CO.N_2H_3)_2.C_3H_4$. *Bildung.* Aus Akroleïn und conc. wässriger Harnstofflösung (SCHIFF). — Kleine Nadeln.

Acetylenharnstoff $C_4H_6N_4O_2 = (CO.N_2H_2)_2.C_2H_2$. Existirt in 2 Modifikationen. Versetzt man eine Lösung von 1 Thl. Glyoxal und 2 Thln. Harnstoff in 3 Thln. Wasser mit einigen Tropfen conc. Salzsäure, so scheiden sich bald weifse Nadeln ab (SCHIFF, *A.* 189, 157). Dieselben sind in 333 Thln. Wasser von 15° löslich; viel leichter in heifsem. Das Filtrat der weifsen Krystalle hinterlässt beim Eindampfen die gelbe Modifikation (BÖTTINGER, *B.* 11, 1787). — Erhitzt man Harnstoff mit Glyoxal auf 100° und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt die gelbe Modifikation ungelöst zurück (SCHIFF). — Beide Modifikationen entstehen auch bei kurzem Erwärmen von 1 Vol. conc. Glyoxallösung mit 2 Vol. einer conc. Lösung von Harnstoff in Blausäure (von 50%) auf 90—100° (BÖTTINGER, *B.* 10, 1923). Es scheidet sich hierbei die weifse Modifikation als Krystallpulver ab, während die Mutterlauge beim Eindampfen gelbe Blättchen der anderen Modifikation hinterlässt. — Die gelbe Modifikation ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem löst sie sich nur sehr allmählich. Die heifse, wässrige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Durch längeres Kochen mit Wasser geht die gelbe Modifikation in die weifse über. Dasselbe erfolgt durch Lösen in mäfsig starken Säuren (HCl, H_2SO_4) (BÖTTINGER, *B.* 11, 1785); vielleicht entstehen daher die gelben Blättchen nur durch eine Verunreinigung der weifsen Modifikation. — Acetylenharnstoff (die weifsen Nadeln) giebt mit Quecksilberoxydnitrat einen weifsen, flockigen Niederschlag; liefert kein Platindoppelsalz. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kaum angegriffen. Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser entstehen CO_2, NH_3 und wenig Oxalsäure. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. HCl oder H_2SO_4 auf 125° im Rohr in CO_2, NH_3 und Harnstoff.

Harnstoffderivate mit Säureradikalen. *Bildung.* Dieselben entstehen durch Behandeln von Harnstoff mit Säurechloriden oder Säureanhydriden. Es gelingt nicht mehr als ein Säureradikal direkt einzuführen. $CO(NH_2)_2 + C_2H_3O.Cl = NH_2.CO.NH(C_2H_3O) + HCl$. Höher substituirte Harnstoffe resultiren nur auf anderem Wege, z. B. bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf Säureamide. $COCl_2 + 2C_2H_3O.NH_2 = CO(NH.C_2H_3O)_2 + 2HCl$. Die acidylirten Harnstoffe sind fest, nicht flüchtig, indifferent. Sie gehen keine Verbindungen mit Säuren ein.

Formylharnstoff $C_2H_4N_2O_2 = NH_2.CO.NH(CHO)$. *Bildung.* Beim Kochen von Harnstoff mit höchst concentrirter Ameisensäure (GEUTHER, MARSH, SCHEITZ, *Z.* 1868, 300). — Krystalle. Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem absoluten Alkohol, leichter in heissem. Zerfällt in wässriger Lösung, selbst beim Verdunsten in der Kälte, in Harnstoff und Ameisensäure. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und HCN und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure und Kohle.

Acetylharnstoff $C_3H_6N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Chloracetyl (ZININ, *A.* 92, 405; MOLDENHAUER, *A.* 94, 100); bei der Einwirkung von Chloracetyl auf, unter Aether befindliches, Kupfercyanamid. $CN.NH.Cu(OH) + 2C_2H_3O.Cl = NH_2.CO.NH(C_2H_3O) + CuCl_2 + C_2H_3O(OH)$ (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 16). — Lange, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112° (M.); 200° (Z.). Löslich in 10 Thln. kochendem, in ungefähr 100 Thln. kaltem Alkohol (Z.). In heifsem Wasser leichter löslich als in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Acetamid und Cyanursäure. Wird von $Hg(NO_3)_2$ nicht gefällt.

Diacetylharnstoff $C_5H_8N_2O_3 = CO(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloracetyl, Acetonitril, CO_2 u. s. w. beim Erhitzen von Acetamid mit $COCl_2$ auf 50°. I. $2NH_2(C_2H_3O) + COCl_2 = CO(NH.C_2H_3O)_2 + 2HCl$; II. $2NH_2(C_2H_3O) + COCl_2 = C_2H_3O.Cl + CH_3.CN + CO_2 + NH_4Cl$ (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 63). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in NH_3 und Benzoësäure und bei längerem Kochen mit Alkalien in CO_2 und Acetamid.

Chloracetylharnstoff $C_3H_5ClN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (TOMMASI, *J.* 1873, 747). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in heifsem 40 proc. Alkohol. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. — Setzt sich mit Thioharnstoff in Thiohydantoïn und Harnstoff um. $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO + CS(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH_2 + CS\left\langle\begin{matrix}NH.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right. + HCl$.

Trichloracetylharnstoff $C_3H_3Cl_3N_2O_2 = NH_2.CO.NHC_2Cl_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff $CH_4N_2O.C_2HCl_3O_2$ mit P_2O_5 (CLERMONT, *J.* 1874, 798); aus Harnstoff und Trichloracetylchlorid $C_2Cl_3O.Cl$ (CLERMONT; MELDOLA, TOMMASI, *J.* 1874, 799). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 150° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in siedendem (CL.). Die wässrige Lösung wird durch $Hg(NO_3)_2$ gefällt.

Bromacetylharnstoff $C_3H_5BrN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_2BrO$. *Bildung.* Aus Bromacetylbromid und Harnstoff (BAEYER, *A.* 130, 156). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wird aber von kochendem Wasser zersetzt. Leichter löslich in Säuren. Wird von Alkalien zersetzt. Giebt beim Erhitzen mit viel alkoholischem Ammoniak Hydantoïn $CO.N_2H_2(C_2H_2O)$ (BAEYER l. c. u. *B.* 8, 612); mit wenig alkoholischem Ammoniak entsteht wesentlich Diglykolamidsäurediuramid (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1015). Mit wässrigem Ammoniak entstehen andere Produkte (MULDER, *B.* 6, 1018).

Tribromacetylharnstoff $C_3H_3Br_3N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2Br_3O$. *Bildung.* Beim Stehen einer wässrigen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Brom. $C_4H_2Br_2N_2O_3 + Br_2 + H_2O = NH_2.CO.NHC_2Br_3O + CO_2 + HBr$ (BAEYER, *A.* 130, 149); bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dibrombarbitursäure (BAEYER). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Bromoform. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, Harnstoff und Bromoform; beim Kochen mit Ammoniak werden Bromoform und Biuret gebildet.

$2C_3H_3Br_3N_2O_2.Ba(OH)_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von Tribromacetylharnstoff in Barytwasser im Vacuum. — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bromoform.

Cyanacetylharnstoff $C_4H_5N_3O_2 = NH_2.CO.NH.(CO.CH_2.CN)$. *Bildung.* Aus Cyanacetylchlorid $CN.CH_2.COCl$ und Harnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Krystallinisch. Schmilzt bei 200—210° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanacetyldimethylharnstoff $C_6H_9N_3O_2 = NH(CH_3).CO.N(CH_3)(CO.CH_2CN)$. *Bildung.* Aus Cyanacetylchlorid und Dimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Krystalle. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bei 260°. Giebt beim Behandeln mit Bromwasser Dibromdimethylmalonylharnstoff $CO\left\langle{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}\right\rangle CBr_2$. — Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure entstehen zwei purpurrothe Verbindungen.

Aethylacetylharnstoff $C_5H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_5).CO.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Aethylharnstoff und Chloracetyl (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 31). — Dicke Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 120°. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Butyrylharnstoff $C_5H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_4H_7O)$. *Bildung.* Aus Chlorbutyryl und Harnstoff (MOLDENHAUER, *A.* 94, 101). — Blättchen. Schmelzp.: 176°.

Isovalerylharnstoff $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_5H_9O)$. *Bildung.* Aus Isovalerylchlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER). — Mikroskopische Säulen. Schmelzp.: 191°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

β-Chlorcrotonylharnstoff $C_5H_7ClN_2O = NH_2.CO.NH.C_4H_4ClO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Butyrchloralcyanhydrat mit überschüssigem Harnstoff auf 105—110° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1489). — Schmilzt unter Zersetzung bei 216°. Unlöslich in Wasser.

Carbonyldiharnstoff $C_3H_6N_4O_3 = CO(CO.N_2H_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit $COCl_2$ auf 100°. Aus Oxamid und $COCl_2$ bei 170—175°. $2(C_2O_2.N_2H_4) + COCl_2 = C_3H_6N_4O_3 + 2CO + 2HCl$ (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 39). — Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Cyanursäure, resp. Cyansäure. Wird beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in CO_2 und NH_3 zerlegt. $C_3H_6N_4O_3 + 3H_2O = 3CO_2 + 4NH_3$. Aehnlich wirkt salpetrige Säure. Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in NH_3 und Cyanursäure ein. Verbindet sich nicht mit Säuren und Salzen. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen auf 150—160° entstehen Cyanursäure und eine isomere Säure. — $C_3H_6N_4O_3.HgO$. *Darstellung.* Durch Fällen von Carbonyldiharnstoff mit verdünnter Quecksilbernitratlösung. — Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Glykolylharnstoff (Hydantoïn) $C_3H_4N_2O_2 = CO\left\langle{NH.CH_2 \atop NH.CO}\right.$ *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem (BAEYER, *B.* 8, 612) alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff $NH_2.CO.NH.C_2H_2BrO$; — beim Erwärmen von Allantoïn mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 100°: $C_4H_6N_4O_3 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) $+ J_2$ (BAEYER, *A.* 130, 158); — ebenso aus Alloxansäure $C_4H_4N_2O_5 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO_2 + H_2O + J_2$ (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 216°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von NH_3, HCl und verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3$ über. — $Ag.C_3H_3N_2O_2 + H_2O$. Niederschlag, aus Hydantoïn mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten. Löst sich in NH_3 und in HNO_3.

Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Hydantoïn mit Baryt (BAEYER, *A.* 130, 160). Beim Kochen von Glykoluril mit Barytwasser: $C_4H_6N_4O_2 + 2H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CO(NH_2)_2$ (RHEINECK, *A.* 134, 222); ebenso aus Allantoïn: $2C_4H_6N_4O_3 + 7H_2O = C_3H_6N_2O_3 + 6NH_3 + 3CO_2 + C_2H_2O_4$ (BAEYER, *A.* 130, 163). Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, *A.* 133, 70; GRIESS, *B.* 2, 106): $NH_2.CH_2.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H + NH_3$; — auch beim Kochen einer Lösung von Glycin und Harnstoff mit Barytwasser (BAUMANN, HOPPE, *B.* 7, 37); — aus Glycinsulfat und Kaliumcyanat (WISLICENUS, *A.* 165, 103). — Monokline Prismen (RAMMELSBERG, *A.* 136, 280). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich bei Siedehitze, nur spurenweise löslich in Aether. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160—170° in CO_2, NH_3 und Glycin. $C_3H_6N_2O_3 + H_2O = NH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + NH_3$ (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 105). — Einbasische Säure.

Salze: RHEINECK; HERZOG, *A.* 136, 281. — $NH_4.C_3H_5N_2O_3 + H_2O$ (H.). — $Na.C_3H_5N_2O_3 + H_2O$. Aeufserst leicht lösliche Nadeln (H.). — $K.\bar{A}$. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$ (bei 110° getrocknet). Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol syrupartig gefällt. Wird beim Rühren mit Alkohol fest (BAEYER). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (von 90%) (H.). — $Ag\bar{A}$. Sehr kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Diglykolamidsäurediureïd $C_6H_{11}N_5O_4 = NH(CH_2.CO.NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine (70—80°) warme, alkoholische Lösung von Bromacetylharnstoff (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1016). $2(NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br) + NH_3 = C_6H_{11}N_5O_4 + 2HBr$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195—200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in warmem. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und daraus

durch NH_3 fällbar. — $C_6H_{11}N_5O_4.HCl$. Krystalle. — $(C_6H_{11}N_5O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder Prismen.

Beim Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhielt MULDER, neben Diglykolamidsäurediureïd, eine kleine Menge eines krystallisirten, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Körpers, vielleicht **Triglykolamidsäurediureïd** $N(CH_2.CO.NH.CONH_2)_3$.

Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2 = CO\langle{N(CH_3).CH_2 \atop NH.-CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kreatinin mit Aetzbaryt im Rohr auf 100°. $C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$ (NEUBAUER, *A.* 137, 288). Beim Kochen von Kreatin mit Baryt, neben Sarkosin. $C_4H_9N_3O_2 = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$ (NEUBAUER). Beim Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff (HUPPERT, *B.* 6, 1278). Bei der Reduktion von Methylallantoïn mit HJ (HILL, *B.* 9, 1091). — Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 156° (E. SALKOWSKY, *B.* 7, 119). Sublimirbar. Löst HgO und Ag_2O, die Lösungen reagiren alkalisch.

$Ag.C_4H_5N_2O_2$. Dünne Blätter (NEUBAUER).

Methylhydantoïnsäure $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei zweitägigem Erwärmen von Sarkosin mit cyansaurem Ammoniak auf 40° (BAUMANN, HOPPE, *B.* 7, 35); aus Sarkosinlösung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (E. SALKOWSKI, *B.* 7, 116); beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser (BAUMANN, HOPPE). Tafeln (aus Alkohol). Löst sich bei Siedehitze leicht, in der Kälte schwer, in Wasser oder Alkohol. Löslich in wasser- oder alkoholhaltigem Aether. Die verdünnte wässrige Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, die conc. Lösung geht dabei zum Theil in Methylhydantoïn über. Noch leichter erfolgt die Umwandlung der Säure in ihr Anhydrid (Methylhydantoïn) beim Kochen mit $BaCO_3$ oder $PbCO_3$. Reagirt stark sauer. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr in CO_2, NH_3 und Sarkosin.

Das Barytsalz wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — Das Kupfersalz ist blaugrün, amorph, in Wasser leicht löslich (B., H.).

Aethylhydantoïn $C_5H_8N_2O_2 = CO\langle{N(C_2H_5).CH_2 \atop NH\ -\ CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylglycin $NH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, *A.* 133, 65). — Rhombische Tafeln. Schmilzt im Wasserbade. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Neutral. Sublimirbar.

Laktylharnstoff $C_4H_6N_2O_2 + H_2O = CO\langle{NH.CH.CH_3 \atop NH.CO} + H_2O$. *Bildung.* Man versetzt Aldehydammoniak mit KCN, KCNO und verd. H_2SO_4, bis zu stark saurer Reaktion, läfst einige Tage stehen und verdunstet dann im Wasserbade. $C_2H_4O + CNH + CNOH = C_4H_6N_2O_2$ (HEINTZ, *A.* 169, 125; URECH, *B.* 6, 1113). — Rhombische Prismen. Schmilzt (wasserfrei) bei 140° (H.); 145° (U.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel weniger in Aether. Reagirt neutral. Geht bei halbstündigem Kochen mit Barytwasser in Lakturaminsäure über. Zerfällt beim Erhitzen mit krystallisirtem Barythydrat auf 130—145° in NH_3, CO_2 und Alanin.

$Ag.C_4H_5N_2O_2$. Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in NH_3 (H.).

Lakturaminsäure $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Verdunsten der Lösungen von Alaninsulfat und Kaliumcyanat (URECH, *A.* 165, 99); bei kurzem Kochen von Laktylharnstoff mit Barytwasser (HEINTZ, *A.* 169, 128). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen auf 140° in Laktylharnstoff über. Zerfällt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° in CO_2, NH_3 und Alanin.

$Ba(C_4H_7N_2O_3)_2 + H_2O$ (bei 110°). Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $Pb\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten (U.). — Das Kupfersalz ist amorph, smaragdgrün, in Wasser leicht löslich mit blauer Farbe. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, nicht sehr schwer löslich in Wasser (U.)

Trichlormilchsäure, in schmelzenden Harnstoff eingetragen, erzeugt einen **Körper** $C_4H_5Cl_3N_4O_2$, der aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt. Er verkohlt bei 203° und löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser und Alkohol (CECH, *B.* 11, 726).

Acetonylharnstoff $C_5H_8N_2O_2 = {(CH_3)_2.C.NH \atop CO.NH}\rangle CO$. *Bildung.* Durch Addition von Blausäure und Cyansäure an Aceton. $(CH_3)_2CO + CHN + CNOH = C_5H_8N_2O_2$ (URECH, *A.* 164, 264). — *Darstellung.* Käufliches (cyansäurehaltiges) Cyankalium wird mit Aceton überschichtet und allmählich rauchende Salzsäure zugegeben. Nach beendeter Reaktion verdunstet man die abgegossene Flüssigkeit und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle mit

Aether. Man destillirt den Aether ab, presst den Rückstand aus und sublimirt ihn, nachdem man ihn vorher mit viel Sand gemengt hat.

Grofse Prismen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Sublimirt in langen, sehr dünnen Nadeln. Geht beim Kochen mit Barytwasser langsam in Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3$ über. Zerfällt bei Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr auf 150—160°, in NH_3, CO_2 und α-Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$.

$Ag.C_5H_7N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Ag_2O in Acetonylharnstoff. — Krystallpulver, schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_5H_8N_2O_2.AgNO_3$. Grofse Prismen, in Wasser leicht löslich.

Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3 = \overset{NH.CO.NH_2}{(CH_3)_2.\dot{C}.CO_2H}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Acetonylharnstoff mit Barytwasser. $C_5H_8N_2O_2 + H_2O = C_5H_{10}N_2O_3$ (URECH). Es entsteht in dieser Reaktion ein syrupförmiges Salz $(C_5H_9N_2O_3)_2Ba$, das im Wasser zur bröcklichen Masse eintrocknet und aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt wird. Beim Versetzen des Salzes mit Schwefelsäure wird sofort Acetonylharnstoff erhalten. Die freie Acetonuraminsäure scheint also höchst unbeständig zu sein. (Vielleicht war das analysirte Salz nur ein Additionsprodukt des Acetonylharnstoffes). — Eine beständige Acetonuraminsäure entsteht beim Verdunsten der Lösungen von Amidoisobuttersäuresulfat und Kaliumcyanat (URECH, *A.* 164, 274). — Krystalle. Schmilzt unter Wasserabgabe bei 160°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 130—140° in H_2O und Acetonylharnstoff (Schmelzp.: 175°). — $Ag.C_5H_9N_2O_3$. Nadeln.

Thiacetonuraminsäure (Acetonylsulfocarbaminat) $C_5H_7NSO_2 = (CH_3)_2.C\left\langle\begin{matrix}O.CS\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Aceton mit einem Gemenge von KCy, Rhodankalium und Salzsäure. $C_3H_6O + CNH + CNHS + H_2O = C_5H_7NSO_2 + NH_3$ (URECH, *B.* 6, 1117). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Sehr löslich in Aether, schwerer in kaltem Wasser. Sublimirt leicht. — Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, im Rohr auf 120°, in CO_2, H_2S, NH_3 und Acetonsäure: $C_5H_7NSO_2 + 3H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CO_2H + CO_2 + H_2S + NH_3$. — $Ag.C_5H_6NSO_2$. Wird aus sehr verdünnter Lösung der Säure und $AgNO_3$ erhalten. — Schwer löslich.

Acetonylcarbaminat $C_5H_7NO_3$. *Bildung.* Kocht man Thiacetonuraminsäure mit Bleilösung oder mit Ag_2O, so wird aller Schwefel als PbS (resp. Ag_2S) abgeschieden. In Lösung befindet sich die Säure $C_5H_7NO_3$. $C_5H_7NO_2S + H_2O = C_5H_7NO_3 + H_2S$ (URECH, *B.* 11, 467). — Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in länglichen Prismen. Schmelzp.: 75,5—76° (URECH, *B.* 13, 485). Destillirbar. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder mit Barytwasser in CO_2, NH_3 und Acetonsäure. — $Ag.C_5H_6NO_3$. Krystalle; — $2C_5H_7NO_3.AgNO_3$. Krystallinisch (URECH, *B.* 13, 486).

Glyoxylharnstoff $C_3H_4N_2O_3$. Es existiren 2 Verbindungen von dieser Zusammensetzung, vielleicht den Formeln $CO\left\langle\begin{matrix}NH.CH(OH)\\NH.\dot{C}O\end{matrix}\right.$ und $CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.COH\end{matrix}\right.$ entsprechend.

1. **Allantursäure** (Lantanursäure, Diffluan). *Bildung.* Beim Kochen von Allantoïn mit Salpetersäure oder mit PbO_2, oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 110—140° (PELOUZE, *A.* 44, 107; SCHLIEPER, *A.* 67, 216; MULDER, *A.* 159, 359). $C_4H_6N_4O_3$ (Allantoïn) $+ H_2O = CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) $+ C_3H_4N_2O_3$; — entsteht, neben Glykoluril und viel Harnstoff, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn (RHEINECK, *A.* 134, 220). — Beim Kochen von Allantoïnsäure $C_4H_8N_4O_4$ (PONOMAREW, *Ж.* 11, 15) oder von Alloxansäure mit Wasser, neben anderen Produkten (SCHLIEPER, *A.* 56, 5). Bei der Einwirkung von HJ auf Alloxansäure wird nur wenig Allantursäure gebildet (BAEYER, *A.* 119, 127). — Bei der Oxydation von Hydantoïn (Glykolylharnstoff). $C_3H_4N_2O_2 + O = C_3H_4N_2O_3$ (BAEYER, *A.* 117, 179; 130, 160). Beim Kochen von Uroxansäure mit Wasser: $C_5H_8N_4O_6 = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + CO(NH_2)_2$ (MEDICUS, *B.* 9, 1162; PONOMAREW, *B.* 11, 2155). — Gummiartig, zerfliefslich. Unlöslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge glatt in CO_2 und NH_3 (Spaltungsprodukte von Harnstoff), Essigsäure und Oxalsäure (Spaltungsprodukte der Glyoxylsäure). I. $C_3H_4N_2O_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + C_2H_2O_3$; — II. $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$ und $3C_2H_2O_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + 2C_2H_2O_4$ (MEDICUS, *B.* 10, 544). — Die Salze sind meist amorph. — $K.C_3H_3N_2O_3.C_3H_4N_2O_3 + 2H_2O$. Rinden, löslich in 9—10 Thln. kaltem Wasser (SCHLIEPER). — $Ba(C_3H_3N_2O_3)_2$. Amorph, sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt (MEDICUS, *B.* 9, 1163). — Hält lufttrocken $3H_2O$ (PONOMAREW). — $Pb_2.C_3H_2N_2O_3$ (?). *Darstellung.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und NH_3 (SCHLIEPER). — Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Aus neutraler Lösung wird das Salz $Pb(C_3H_3N_2O_3)_2 + 3H_2O$ gefällt. Es ist unlöslich in Wasser (PONOMAREW).

2. **Glyoxylharnstoff.** *Bildung.* Oxonsäure zerfällt leicht in Glyoxylharnstoff, CO_2 und NH_3. $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + NH_3$. Versetzt man eine Lösung von neutralem oxonsaurem Kalium mit Essigsäure, so krystallisirt das Kaliumsalz des Glyoxylharnstoffes aus (MEDICUS, *A.* 175, 234). — Dicke Nadeln, reichlich in heifsem Wasser löslich, weniger in kaltem. — $K.C_3H_3N_2O_3$. Krystallpulver in Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ag.C_3H_3N_2O_3$. Pulver.

Glyoxyldiureïd, Allantoïn $C_4H_6N_4O_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CH.NH.CONH_2 \\ \diagdown NH.\dot{C}O\end{matrix}$ (GRIMAUX) $= CO\begin{matrix}\diagup NH.C:NCO.NH_2 \\ \diagdown NH.\dot{C}H(OH)\end{matrix}$ (SCHORLEMMER). *Vorkommen.* In der Allantoïsflüssigkeit der Kühe (LASSAIGNE); im Harn säugender Kälber (WÖHLER, *A.* 70, 229); im Hundeharn bei gestörter Respiration (FRERICHS, STAEDELER, *J.* 1854, 714) und nach dem Einnehmen von Harnsäure (SALKOWSKI, *B.* 9, 721), zuweilen auch im Harn gesunder Hunde (SALKOWSKI, *B.* 11, 500; MEISSNER, JOLLY, *Z.* 1865, 131). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 245), mit Wasser und Braunstein (WHEELER, *Z.* 1866, 746), mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (SCHLIEPER, *A.* 67, 219), mit Ozon (GORUP, *A.* 110, 94), mit Chamäleonlösung (NEUBAUER, *A.* 99, 217; CLAUS, *B.* 7, 227). $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dialursäure. $2C_4H_4N_2O_4 + 2N_2O_3 = C_4H_6N_4O_3 + 4CO_2 + H_2O + 2NO + 2N$ (GIBBS, *A. Spl.* 7, 337). — Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Glyoxylsäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100°. $2CH_4N_2O + C_2H_2O_3 = C_4H_6N_4O_3 + 2H_2O$ (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 389). — *Darstellung.* Man trägt in mit Wasser angerührte Harnsäure (161 Thle.) allmählich und unter Vermeidung von Erhitzung 100 Thle. $KMnO_4$ ein, filtrirt die Lösung, sobald sie farblos wird, ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (CLAUS).

Monokline Säulen (DAUBER, *J.* 1849, 511; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 701). 1 Thl. löst sich in 131,5 Thln. Wasser von 21,8° (GRIMAUX), in 160 Thln. Wasser von 20° (LIEBIG, WÖHLER), leichter in Alkohol. Reagirt neutral. Entwickelt bei der trocknen Destillation Cyanammonium. Zerfällt beim Erwärmen mit Vitriolöl in CO, NH_3 und CO_2. $C_4H_6N_4O_3 + 3H_2O = 2CO + 4NH_3 + 2CO_2$. — Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) zu Allansäure $C_4H_5N_5O_5$ oxydirt; mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entsteht Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_3$. — Wird durch Natriumamalgam zu Glykoluril $C_4H_6N_4O_2$ reducirt. Mit Jodwasserstoff entstehen Hydantoïn und Harnstoff. $C_4H_6N_4O_3 + 2HJ = CO(NH_2)_2 + CO.N_2H_2(C_2H_2O) + J_2$. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 110—140°, beim Kochen mit Bleisuperoxyd oder bei der Einwirkung von Salpetersäure tritt Spaltung in Harnstoff und Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ ein. Eine gleiche Spaltung erfolgt auch bei der Einwirkung von Alkalien; diese zerlegen aber die Allantursäure gleich weiter in Glyoxylsäure und Harnstoff. Durch die Wirkung des überschüssigen Alkalis wird der gebildete Harnstoff in CO_2 und NH_3, die Glyoxylsäure aber in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt. Daher erhält man beim Kochen von Allantoïn mit Barytwasser: CO_2, NH_3, Oxalsäure und Hydantoïn (BAEYER, *A.* 130, 163). Beim Kochen mit conc. Kalilauge werden CO_2, NH_3, Essigsäure und Oxalsäure gebildet. $3C_4H_6N_4O_3 + 13H_2O = 12NH_3 + 6CO_2 + C_2H_4O_2 + 2C_2H_2O_4$ (CLAUS, *B.* 7, 230). Allantoïn löst sich unverändert in Kalilauge, bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so enthält sie allantoïnsaures Kalium $C_4H_7N_4O_4.K$.

Allantoïn verbindet sich direkt mit Metalloxyden (LIMPRICHT, *A.* 88, 94); namentlich giebt es mit Quecksilberoxydsalzen Niederschläge, nach Art des Harnstoffes. (Bei Gegenwart von Allantoïn ist deshalb das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung im Harn nicht anwendbar). — Bleibt eine wässrige Allantoïnlösung bei 30° mit Hefe stehen, so ist schon nach 4 Tagen alles Allantoïn verschwunden, und die Lösung hält NH_3, CO_2, Oxalsäure, Harnstoff und Glykolsäure (?) (WÖHLER, *A.* 88, 100).

Salpetersaures Allantoïn $C_4H_6N_4O_3.HNO_3$. *Darstellung.* Man übergiefst Allantoïn mit gewöhnlicher Salpetersäure und lässt das Gemisch über Kalk stehen (MULDER, *A.* 159, 352). — Amorph. Wird von Wasser oder Alkohol zerlegt, unter Abscheidung von Allantoïn.

Verbindungen des Allantoïns mit Basen. — $K.C_4H_5N_4O_3$. *Darstellung.* Man löst Allantoïn in Kalilauge, giebt Alkohol hinzu und verdunstet die Lösung über Kalk (MULDER, *A.* 159, 362). — Seideglänzende Masse. Sehr löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. Giebt mit Essigsäure nach einiger Zeit einen Niederschlag von Allantoïn. — $C_4H_6N_4O_3.ZnO$. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (LIMPRICHT). — $2C_4H_6N_4O_3.CdO$ (L.). — Die wässrige Lösung des Allantoïns löst bei Siedehitze Quecksilberoxyd; aus der Lösung scheidet sich zunächst die Verbindung $6C_4H_6N_4O_3.5HgO$ als ein amorphes, in Alkohol und kaltem Wasser unlösliches Pulver ab. Gelöst bleibt die terpentinartige Verbindung $10C_4H_6N_4O_3.3HgO$ (?). Beim Uebergiefsen mit Wasser geht diese Verbindung in den pulvrigen Körper $3C_4H_6N_4O_3.2HgO$ über. — A wird nicht gefällt durch Sublimat, giebt aber mit $Hg(NO_3)_2$ einen amorphen N $4C_4H_6N_4O_3.5HgO$ (LIMPRICHT). — $4C_4H_6N_4O_3.3PbO$. — $6C_4H_6N_4O_3.CuO$. Grüne K

$Ag.C_4H_5N_4O_3$. Amorphes Pulver, wird durch Fällen einer Allantoïnlösung mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten (LIEBIG, WÖHLER).

Methylallantoïn $C_5H_8N_4O_3 = C_4H_5N_4O_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylharnsäure mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (HILL, *B.* 9, 1090). Man verfährt wie bei der Darstellung von Allantoïn; filtrirt die farblos gewordene Flüssigkeit sofort ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und verdunstet. — Monokline Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Alkohol; unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure in Harnstoff und Methylhydantoïn. — $Ag.C_5H_7N_4O_3$. Kurze Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Allantoïnsäure $C_4H_8N_4O_4 = NH_2.CO.NH.CH.(CO_2H)NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei 2—3tägigem Stehen einer Lösung von Allantoïn in Kalilauge (SCHLIEPER, *A.* 67, 231; MULDER, *A.* 159, 362; PONOMAREW, *Ж.* 11, 13). — Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure in der Kälte (P.). Sie bildet ein Krystallpulver, das sich schwer in kaltem Wasser löst. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Allantursäure. $C_4H_8N_4O_4 = CO(NH_2)_2 + C_3H_4N_2O_3$.

Salze: PONOMAREW. Die Alkalisalze (auch das Ammoniaksalz) entstehen bei mehrtägigem Stehen der Lösung von Allantoïn in Alkalien. — $NH_4.C_4H_7N_4O_4$. Krystallpulver. — $Na.C_4H_7N_4O_4 + H_2O$. Kleine Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $K.C_4H_7N_4O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Reagirt neutral (MULDER). — $Ba(C_4H_7N_4O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_4H_7N_4O_4)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_4H_7N_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Glykoluril $C_4H_6N_4O_2 = CO\langle{NH.C:N.CO.NH_2 \atop NH.CH_2}$ (?) (PONOMAREW). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn. $C_4H_6N_4O_3 - O = C_4H_6N_4O_2$ (RHEINECK, *A.* 134, 219). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Allantoïn in 30 Thln. kochendem Wasser und setzt allmählich 1procentiges Natriumamalgam hinzu. Die Lösung wird durch Schwefelsäure immer schwach sauer erhalten. — Kleine Oktaëder oder (bei langsamer Krystallisation) spiefsige Nadeln. In Wasser schwerer löslich als Allantoïn. In heifsem Ammoniak etwas löslicher als in heifsem Wasser. Indifferent. Wird von conc. Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Unzersetzt löslich in conc. Salz- oder Schwefelsäure. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Harnstoff und Hydantoïn und beim Kochen mit Barythydrat in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Hydantoïnsäure. — $Ag_2.C_4H_4N_4O_2$. Wird durch Fällen einer heifsen Glykolurillösung mit $AgNO_3$ und NH_3 in dicken, strohgelben Flocken erhalten.

Allansäure $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Allantoïn, neben Harnstoff und Allantursäure (MULDER, *A.* 159, 353). — *Darstellung.* Man übergiefst feingeriebenes Allantoïn allmählich und unter Abkühlen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35), welche viel NO_2 enthält. Die Lösung bleibt in einer feuchten Atmosphäre stehen, bis sich Krystalle abscheiden, die man aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 210—220°, ohne zu schmelzen. Reagirt sauer. — $NH_4.C_3H_4N_5O_5$. Prismen. — $Pb(C_4H_4N_5O_5)_2 + 2H_2O$. Warzen; — $C_4H_4N_5O_5.Pb(OH)$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleiessig erhalten. Ueberschüssiger Bleiessig erzeugt einen Niederschlag $2Pb(C_4H_4N_5O_5)_2.5Pb(OH)_2$. — $Ag.C_4H_4N_5O_5 + H_2O$. Amorpher Niederschlag; löst sich in warmem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_4 = CO\langle{NH.CO \atop NH.C:N.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Allantoïn mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (EMBDEN, *A.* 167, 39) oder mit Kali und Kaliumpermanganat (MULDER, *B.* 8, 1292). $C_4H_6N_4O_3 + O = C_4H_3N_3O_4 + NH_3$. — *Darstellung.* Man löst 4 Thle. Allantoïn in 20 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) und fügt allmählich und unter Abkühlen eine, mit 14 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) versetzte, concentrirte Lösung von 2,5 Thln. $KMnO_4$ hinzu. Aus dem Filtrat wird durch Neutralisiren mit Essigsäure saures allantoxansaures Kalium gefällt (PONOMAREW, *Ж.* 11, 19). — Die freie Allantoxansäure existirt nicht: sie zerfällt bei der Abscheidung aus Salzen in CO_2 und Allantoxaïdin. Das (saure) Kaliumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Ameisensäure und Biuret. $C_4H_2N_3O_4.K + 2H_2O = CO_2 + CHO_2.K + C_2H_5N_3O_2$. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus Allantoxansäure Hydroxonsäure $C_8H_{10}N_6O$. — Die neutralen Alkalisalze werden nur durch Neutralisiren der Säure mit freiem Alkali erhalten. Alle neutralen Salze — das neutrale Bleisalz ausgenommen — gehen beim Versetzen mit Essigsäure in saure Salze über.

Salze: PONOMAREW. — $NH_4.C_4H_2N_3O_4$. Dünne Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser; — $(NH_4)_2.C_4HN_3O_4$. Krystalle, in Wasser leichter löslich als das saure Salz. — $K.C_4H_2N_3O_4$.

Seideglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich in 160 Thln. kalten Wassers (EMBDEN). Wird von Essigsäure, in der Kälte, nicht zersetzt. — $K_2.C_4HN_3O_4 + H_2O$. Asbestähnliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_2N_3O_4)_2 + 6H_2O$. Krystallinisch, in kaltem Wasser fast unlöslich; — $Ba.C_4HN_3O_4 + 2H_2O$. Wird durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ erhalten. — $Pb(C_4H_2N_3O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sehr dünne Nadeln; — $Pb.C_4HN_3O_4$. — $Ag.C_4H_2N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser; — $Ag_2.C_4HN_3O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Der **saure Aethylester** $C_2H_5.C_4H_2N_3O_4$ wird aus dem sauren Silbersalze und Jodäthyl erhalten (P.). — Honigartige Masse.

Allantoxaïdin $C_3H_3N_3O_2 + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.\dot{C}:NH\end{matrix}\right. + H_2O$. *Bildung.* Allantoxansäure zerfällt, im Momente des Freiwerdens, in CO_2 und Allantoxaïdin (PONOMAREW, Ж. 11, 47). — *Darstellung.* Man übergiefst allantoxansaures Blei mit siedendem Wasser, leitet H_2S ein und verdampft das Filtrat im Wasserbade. — Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, viel schwerer in kaltem; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CNH, NH_3 und Cyansäure. Reagirt sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure; die Salze sind aber äufserst unbeständig. Schon beim Versetzen einer wässrigen Allantoxaïdinlösung mit Alkalicarbonaten tritt Zerlegung in Biuret und Ameisensäure ein. $C_3H_3N_3O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + CH_2O_2$. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen von Allantoxaïdin mit Wasser. — $K.C_3H_2N_3O_2$. *Darstellung.* Man löst Allantoxaïdin in Wasser und fällt die Lösung mit Alkohol. — Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_3H_2N_3O_2$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Hydroxonsäure, $C_8H_{10}N_6O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von saurem allantoxansaurem Kalium. $2C_4H_2N_3O_4K + 6H = C_8H_8N_6O_7K_2 + H_2O$ (PONOMAREW, Ж. 11, 56). — Die freie Säure wird durch Kochen des Kaliumsalzes mit conc. Salzsäure erhalten. Sie bildet ein schweres Krystallpulver und löst sich schwer sowohl in kaltem, wie im heifsen Wasser. Wird beim Kochen mit Salz- oder Salpetersäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 150°, entstehen CO_2, NH_3 und wenig CO. Zerfällt bei längerem Kochen mit Bromwasser in CO, CO_2 und Biuret. Beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird Allantoxansäure gebildet. — Kräftige zweibasische Säure. — $(NH_4)_2.C_8H_8N_6O_7$. Kleine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_8H_8N_6O_7$. — $K_2.\bar{A}$. Kleine Prismen; löslich in 64—65 Thln. kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A} + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulvriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Harnstoffderivate der Brenztraubensäure (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 373).

1. **Pyvuril** $C_5H_8N_4O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.C(CH_3).NH.CO.NH_2\\NH.\dot{C}O\end{matrix}\right.$ (?). (Homolog mit Allantoïn). *Bildung.* Durch 1—2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100°. $C_3H_4O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_8N_4O_3 + 2H_2O$. Gleichzeitig erfolgt eine sekundäre Reaktion, bei der CO_2 und brenztraubensaures Ammoniak gebildet werden. $2C_3H_4O_3 + CH_4N_2O + H_2O = CO_2 + 2C_3H_3O_3.NH_4$. Durch kochenden Alkohol entzieht man dem Produkt das brenztraubensaure Ammoniak und unveränderten Harnstoff. Den Rückstand löst man in 10 Thln. siedenden Wassers. — Rhombische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 10 Thln. kochenden Wassers. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei mehrtägigem Erhitzen auf 155—160° in 2 amorphe Körper, von denen der eine (Tetrapyruvintetrureïd) unlöslich ist. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3), Oxalsäure u. a. Säuren. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Harnstoff und Dipyruvintriureïd $C_9H_{12}N_6O_5$, beim Kochen mit concentrirter Säure aber in Harnstoff und Pyruvinureïd $C_4H_4N_2O_2$ gespalten. Mit conc. Salpetersäure entsteht Nitropyruvinureïd $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$.

2. **Tribromanhydropyvuril** $C_5H_3Br_3N_4O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von gleichen Theilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100°. $C_3HBr_3O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_3Br_3N_4O_2 + 3H_2O$. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Leicht löslich bei Siedehitze in Wasser und Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Niederschlag von AgBr und metallischem Silber.

3. **Pyruvinureïd** $C_4H_4N_2O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}N : C.CH_3\\NH.\dot{C}O\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyvuril mit conc. Salzsäure. $C_5H_8N_4O_3 = C_4H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$. Man verdunstet zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit Alkohol. Nach 24stündigem Ste[hen wird] der Alkohol abfiltrirt und das Unlösliche aus Wasser umkrystallisirt. — Kry[stallinisches] Pulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. **Nitropyruvinureïd** $C_4H_3N_3O_4 = CO\langle{N:C.CH_2(NO_2) \atop NH.CO}$. *Darstellung.* Man kocht Pyvuril mit 4—5 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure und verdampft bis zu Syrupconsistenz. Der erkaltete Rückstand wird mit 2—3 Thln. Wasser gewaschen und das Ungelöste in 25 Thln. siedenden Wassers aufgenommen. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 25 Thln. siedendem Wasser. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien; die Lösung in Kali zersetzt sich rasch beim Kochen. Zerlegt bei Siedehitze die Carbonate; giebt mit Blei- und Silbersalzen gelatinöse Niederschläge, z. B. $Ag_2.C_4HN_3O_4$. — Zerfällt beim Kochen mit Bromwasser in Brompikrin und Parabansäure. $C_4H_3N_3O_4 + 6Br + H_2O = CBr_3(NO_2) + C_3H_2N_2O_3 + 3HBr$.

5. **Dipyruvintriureïd** $C_9H_{12}N_6O_5$. *Bildung.* Pyvuril zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Harnstoff und Dipyruvintriureïd. $2C_5H_8N_4O_3 = CO(NH_2)_2 + C_9H_{12}N_6O_5$. — Beim Erhitzen gleicher Theile Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100°. $3CH_4N_2O + 2C_3H_4O_3 = C_9H_{12}N_6O_5 + 4H_2O$. — Krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in mehr als 250 Thln. siedenden Wassers. Löst sich sehr leicht in kalten Alkalien, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien und Baryt rasch in Harnstoff, Brenztraubensäure und Pyvuril. $C_9H_{12}N_6O_5 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_3H_4O_3 + C_5H_8N_4O_3$. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Nitropyruvinureïd gebildet.

6. **Tripyruvintetraureïd** $C_{13}H_{16}N_8O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dipyruvintriureïd, beim Erhitzen gleicher Theile Brenztraubensäure und Harnstoff auf 100° und bleibt beim Ausziehen des Triureïds mit kochendem Wasser zurück. — Amorphes Pulver. Völlig unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkalien und ist daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, fällbar.

7. **Tetrapyruvintetraureïd.** $C_{16}H_{18}N_8O_8$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Pyvuril auf 170°. — Amorph, völlig unlöslich in Wasser. Wird beim Uebergiefsen mit Alkalien gelatinös, löst sich allmählich und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als voluminöse Gallerte gefällt.

Harnstoffderivate der Oxalsäure. 1. **Oxalylharnstoff** (Parbansäure) $C_3H_2N_2O_3 = CO{NH.CO \atop NH.CO}$. *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit mäfsig starker Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 285) oder mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (WHEELER, *Z.* 1866, 746). $C_5H_4N_4O_3 + O_2 + H_2O = CO_2 + C_3H_2N_2O_3 + CO(NH_2)_2$. Beim Erwärmen von Harnsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] 24, 175) oder mit Brom und Wasser (HARDY, *J.* 1864, 631). In allen diesen Fällen wird die Harnsäure zunächst in Harnstoff und Alloxan gespalten, und Letzteres oxydirt sich dann weiter. — Alloxantin giebt beim Erwärmen mit Vitriolöl Barbitursäure und Parabansäure (FINCKH, *A.* 132, 304). Beim Behandeln von Guanin mit HCl und $KClO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 156). Beim Kochen von Nitropyruvinureïd mit Bromwasser; beim Erhitzen von Oxalursäure $POCl_3$ (S. 759) (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 380). Beim Uebergiefsen eines Gemenges von Oxalsäure und Harnstoff mit $PCl_3.CO(NH_2)_2 + C_2H_2O_4 = CO.(NH)_2C_2O_2 + 2H_2O$ (PONOMAREW, *Bl.* 18, 97). — *Darstellung.* Man erwärmt 3 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 70° und trägt rasch und in kleinen Antheilen 1 Thl. Harnsäure ein. Die Lösung wird anfangs auf freiem Feuer und dann im Wasserbade verdampft. Die ausgeschiedene Parabansäure wird aus Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, *A.* 172, 74). — Man übergiefst Harnsäure mit wenig Wasser und fügt überschüssiges Brom hinzu. (MAGNIER, *Bl.* 22, 56). — Breite Nadeln (monokline Säulen SCHABUS, *J.* 1854, 470). 1 Thl. löst sich in 21,2 Thln. Wasser von 8° (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 322). — Einbasische Säure. Die Salze sind sehr unbeständig und gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wasseraufnahme, in oxalursaure Salze über. Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in Oxalsäure und Harnstoff ein. — Wird von H_2S nicht angegriffen, aber mit Zink und Salzsäure entsteht ein Reduktionsprodukt (Oxalantin).

Hydrat $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$ (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 321). *Darstellung.* Man trägt sehr langsam 1 Thl. reine Harnsäure in 3 Thle. auf 60° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) ein und hält die Temperatur der Mischung auf 35—55°. Zuletzt wird auf 70° erwärmt und dann in die Kälte gestellt (TOLLENS, *A.* 175, 227). — Grofse Krystalle. 1 Thl. löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 8°. Verliert bei 150—160° das Krystallwasser und krystallisirt nun aus Wasser ohne Krystallwasser.

[illegible] MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_3HN_2O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von [illegible] Säure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak. — Krystallinisches Pulver, [illegible] Alkohol. Das trockne Salz hinterlässt bei 100° freie Parabansäure. Die wässrige

Lösung des Salzes geht beim Erwärmen rasch in oxalursaures Ammoniak über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht Oxaluramid. — Na.Ä. — K.Ä. Wird durch Fällen von überschüssiger alkoholischer Parabansäurelösung mit Kaliumalkoholat erhalten. Wendet man alkoholische Kalilauge an, so entsteht nur oxalursaures Kalium. — $Ag_2.C_3N_2O_3 + H_2O$. Wird durch Fällen von Parabansäure mit Silberlösung als krystallinischer Niederschlag erhalten. — Unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3. — $Ag.C_3HN_2O_3$. *Darstellung.* Man fällt 2 Mol. Parabansäure mit 3 Mol. $AgNO_3$, filtrirt vom Niederschlage ($Ag_2.C_3N_2O_3$) ab, erhitzt das Filtrat auf 80—90° und fällt mit NH_3. Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt und tropfenweise Salpetersäure zugegeben, bis $^3/_4$ des Niederschlages sich gelöst haben. Aus dem erwärmten Filtrat fällt man durch NH_3 das Salz $Ag.C_3HN_2O_3$ aus. Dasselbe bildet einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich äuſserst leicht in HNO_3 löst.

Parabansaurer Harnstoff $C_3H_2N_2O_3.CO(NH_2)_2$. Vierseitige, rhombische Tafeln (Loschmidt, *J.* 1855, 689). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (Hlasiwetz, *J.* 1856, 699).

Methylparabansäure $C_4H_4N_2O_3 = CO(N_2.H.CH_3)C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Nitrosokreatinin mit Salzsäure auf 100° (Dessaignes, *A.* 97, 342; vrgl. Märcker, *A.* 133, 315; Strecker, *A.* 118, 164). Beim Kochen von Methylharnsäure mit 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (Hill, *B.* 9, 1093). — Beim Kochen von Theobromin mit Chromsäuregemisch (6,5 g Theobromin, 12 g $K_2C_2O_7$, 14 g H_2SO_4, 250 g H_2O) (Maly, Hinteregger, *M.* 2, 95). Die Flüssigkeit wird, zur Gewinnung der Methylparabansäure, mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Nadeln oder rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: 148° (M., H.); 149,5° (Hill). Zerfällt durch Alkalien und Baryt, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und Methylharnstoff. Löst sich langsam und ziemlich wenig in kaltem Wasser, leicht in heiſsem; löslich in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. Sublimirt leicht. — $Ag.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, löslich in heiſsem Wasser (H.).

Dimethylparabansäure, (Cholestrophan) $C_5H_6N_2O_3 = CO.N_2(CH_3)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Caffeïn mit Salpetersäure (Stenhouse, *A.* 45, 371; 46, 229) oder beim Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührtes Caffeïn (Rochleder, *A.* 73, 57). Aus parabansaurem Silber $Ag_2.C_3N_2O_3$ und Jodmethyl (Strecker, *A.* 118, 174). — *Darstellung.* Man kocht 4—6 Stunden lang ein Gemenge von 30 g Caffeïn, 42,7 g $K_2Cr_2O_7$, 56,2 g H_2SO_4 und 500 ccm. Wasser. Das meiste Cholestrophan scheidet sich ab, der Rest wird durch sehr häufiges Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether erhalten (Maly, Hinteregger, *M.* 2, 88). — Blättchen. Schmelzp.: 145,5° (Maly, Hinteregger). Destillirt unzersetzt bei 275—277° (Menschutkin, *A.* 178, 202). Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (St.).; 1 Thl. löst sich bei 20° in 53,4 Thln. Wasser (M., H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (M.). Zerfällt durch alkoholisches Natron oder Barytlösung, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und Dimethylharnstoff $CO(NH.CH_3)_2$. Geht beim Erwärmen mit Wasser und $BaCO_3$ in Dimethyloxamid über (M., H.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge unter Abscheidung von CO_2, Oxalsäure und Methylamin (?) (Rochleder, *A.* 73, 123). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° glatt gespalten in CO_2, Oxalsäure und Methylamin (Calm, *B.* 12, 625). — Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethoxaluramid.

Jodäthyl und Parabansäure $C_9H_{17}NO_5J_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Thl. Parabansäure, 3—4 Thln. jodhaltigem Jodäthyl und 2 Thln. Alkohol (90%) im Rohr auf 100° (Hlasiwetz, *A.* 103, 200). — Glänzende, grüne Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser entweicht Jod, und es entstehen NH_4J und Oxalsäure. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Oxamid, Jodammonium und Weingeist $2C_9H_{17}NO_5.J_2 + 6NH_3 + 2H_2O = 3C_2O_2(NH_2)_2 + 6C_2H_6O + 2NH_4J$.

2. **Oxalursäure** $C_3H_4N_2O_4 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.OH$. *Vorkommen.* Oxalursaures Ammoniak ist in kleiner Menge im menschlichen Harn enthalten (Schunck, *J.* 1866, 749). — *Bildung.* Parabansäure geht beim Erwärmen mit Alkalien in Oxalursäure über. $C_3H_2N_2O_3 + H_2O = C_3H_4N_2O_4$ (Liebig, Wöhler, *A.* 26, 287). — Alloxan zerfällt beim Versetzen mit wenig Blausäure und dann mit Potasche in CO_2, Oxalursäure und Dialursäure. $2C_4H_2N_2O_4 + 2KHO = CO_2 + K.C_3H_3N_2O_4 + K.C_4H_3N_2O_4$ (Strecker, *A.* 113, 53). — Beim Behandeln von Harnstoff mit Aethyloxalsäurechlorid entsteht Oxalursäureäthylester $C_2H_5O.C_2O_2.Cl + CO(NH_2)_2 = HCl + C_2H_5O.C_2O_2.NH.CO.NH_2$ (Henry, *B.* 4, 644). — Die freie Oxalursäure bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. Bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff. $C_3H_4N_2O_4 + H_2O = C_2H_2O_4 + CO(NH_2)_2$. Beim Erhitzen mit $POCl_3$, zuletzt auf 200°, wird sie in Parabansäure zurück verwandelt (Grimaux, *A. ch.* [5] 11, 367).

Salze: Waage, *A.* 118, 30. — $NH_4.C_3H_3N_2O_4$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem (Liebig, Wöhler). — Na.A. Warzen. In Wasser viel

schwerer löslich als das Kaliumsalz. — $K\bar{A} + H_2O$. Rhombische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Hinterlässt beim Glühen KCN und K_2CO_3 (MENSCHUTKIN, *A.* 172, 90). — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 483 Thln. Wasser von 15°; in 20 Thln. kochenden Wassers. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. 1 Thl. löst sich in 633 Thln. Wasser von 9°; in 55 Thln. kochenden Wassers. — AgA. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, feinen Nadeln (L. W.)

Aethylester $C_5H_8N_2O_4 = C_3H_3N_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und Harnstoff (HENRY, *B.* 4, 644); aus oxalursaurem Silber und Jodäthyl (GRIMAUX, *Bl.* 21, 157). — Sehr feine, seideglänzende Nädelchen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 177—178° (SALOMON, *B.* 9, 374). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, oder beim Erwärmen mit Baryt in Alkohol, Oxalsäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entsteht Oxaluramid. — Versetzt man eine Lösung des Esters in heifsem Wasser mit einem Tropfen Ammoniak und dann mit $AgNO_3$, so entsteht ein dicker, gelatinöser Niederschlag von parabansaurem Silber $Ag_2.C_3N_2O_3 + H_2O$ (SALOMON).

Cyanursaures Oxamethan (isomer mit Oxalursäureäthylester) $C_{15}H_{24}N_6O_{12} = C_3N_3H_3O_3.3(NH_2.C_2O_2.OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyanursäuredämpfen in auf 130° erhitztes Oxamethan ($NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$) (GRIMAUX, *Bl.* 21, 154). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Erweichen bei 155—160°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in etwa 30 Thln. kochendem Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit NH_3 einen Niederschlag von Oxamid. Bei kurzem Kochen mit Kalkmilch scheidet sich oxaminsaures Calcium ab. Barytwasser erzeugt einen Niederschlag von Baryumcyanurat.

3. **Oxaluramid** (Oxalan) $C_3H_5N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxalurester mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (SALOMON, *B.* 9, 375); beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamethan. $CO(NH_2)_2 + NH_2.C_2O_2.OC_2H_5 = C_3H_5N_3O_3 + C_2H_5(OH)$ (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 9, 143). — Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Alloxan erst mit Blausäure und hierauf mit Ammoniak. $2C_4H_2N_2O_4 + NH_3 + H_2O = C_3H_5N_3O_3 + C_4H_4N_2O_4$ (Dialursäure) $+ CO_2$ (SCHISCHKOW, ROESING, *A.* 106, 255; STRECKER, *A.* 113, 48). — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Oxalursäure, Oxalsäure und NH_3. Löst sich in kalter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung und Bildung von oxalursaurem Kalium. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und daraus durch Wasser fällbar (STRECKER).

Dimethyloxaluramid $C_5H_9N_3O_3 = C_3H_3(CH_3)_2N_3O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 203). — Voluminöse Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Sublimirt zum Theil unzersetzt.

4. **Oxalantin** (Leukotursäure) $C_6H_8N_4O_6$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Parabansäure mit Zink und Salzsäure in der Kälte. $2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = C_6H_6N_4O_6$ (LIMPRICHT, *A.* 111, 134). Bei dieser Reaktion scheidet sich eine schwerlösliche Zinkverbindung des Oxalantins ab, die man durch H_2S zerlegt. — Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Alloxansäure mit Wasser (SCHLIEPER, *A.* 56, 2). — Kleine, harte Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Reagirt schwach sauer. Löst sich leicht in Alkalien; die alkalische Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in NH_3 und Oxalursäure. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert. Reducirt bei Siedehitze Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung.

5. **Oxalyldiureïd** $C_4H_6N_4O_4 = NH_2.C_2O_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei 1—2 stündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Parabansäure und Harnstoff auf 125—130°. $CO(NH)_2.C_2O_2 + CO(NH_2)_2 = C_4H_6N_4O_4$ (GRIMAUX, *Bl.* 32, 120). — Pulver. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Ammoniak in Oxalsäure, Harnstoff und wenig Biuret. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser als voluminöse Gallerte gefällt. Giebt mit Kalilauge und wenig Kupfersulfat die Biuretreaktion.

Harnstoffderivate der Malonsäure. 1. **Malonylharnstoff** (Barbitursäure) $C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$ (BAEYER, *A.* 130, 136). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Malonsäure, Harnstoff und $POCl_3$ auf 100° (GRIMAUX, *Bl.* 31, 146). Beim Erhitzen von Alloxantin mit Vitriolöl (FINCK, *A.* 132, 304). — *stellung.* Man erhitzt 1 Thl. Alloxantin mit 3—4 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, bis Entwicklung von SO_2 aufhört und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu. Das

ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Barbitursäure (FINCK).

Rhombische Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird von rauchender Salpetersäure in Nitrobarbitursäure übergeführt. Mit Kaliumnitrit entsteht nitrosobarbitursaures Kalium. Brom erzeugt bei 100° Dibrombarbitursäure. Beim Erhitzen mit Glycerin wird Dibarbitursäure gebildet und beim Erhitzen mit Harnstoff malobiursaures Ammoniak. — Wird beim Kochen mit Kalilauge in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Malonsäure gespalten. Zweibasische Säure, liefert vorzugsweise saure Salze. Dieselben lassen sich durch Vermischen der freien Säuren mit Acetaten darstellen.

$NH_4.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_4H_2N_2O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man fällt eine Lösung von Barbitursäure in Natron mit Alkohol. — $K.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_4H_3N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen; schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. — $Pb.C_4H_2N_2O_3$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu(C_4H_3N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Grüner, krystallinischer Niederschlag.

Cyanür $C_4H_4N_2O_3.(CN)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in wässrige Barbitursäurelösung (NENCKI, *B.* 5, 886). — Krystallinischer Niederschlag. Bräunt sich bei 240°. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; geht aber, beim Lösen in Kalilauge, in Cyanuromalsäure $C_4H_6N_2O_4$ über.

Dimethylbarbitursäure $C_6H_8N_2O_3 = CO(N.CH_3)_2.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Vermischen des Rohproduktes der Einwirkung von PCl_5 auf Malonsäure mit Dimethylharnstoff; — aus Cyanacetylchlorid ($CN.CH_2.COCl$) und Dimethylharnstoff, neben Cyanacetyldimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Platte Nadeln. Schmelzp.: 123°. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Sublimirbar.

Brombarbitursäure $C_4H_3BrN_2O_3 = CO.N_2H_2.(C_3HBrO_2)$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Metallen (Natriumamalgam, Zink..) auf Dibrombarbitursäure; beim Verdampfen dieser Säure mit wässriger Blausäure. $C_4H_2Br_2N_2O_3 + HCN = C_4H_3BrNO_3 + CNBr$. Alkalien (und Baryt) spalten Dibrombarbitursäure, schon in der Kälte, in CO_2, Tribromacetylharnstoff und Monobrombarbitursäure. $2C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = CO_2 + CON_2H_3(C_2Br_3O) + C_4H_3BrN_2O_3$ (BAEYER, *A.* 130, 134). — Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Einbasische Säure.

$NH_4.C_4H_2BrN_2O_3$. Scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Dibrombarbitursäure in NH_3 in mikroskopischen Nadeln ab, die ziemlich schwer löslich sind. — $Zn(C_4H_2BrN_2O_3)_2 + 8H_2O$. Grofse Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $6H_2O$ (MULDER, *B.* 12, 2309).

Dibrombarbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_3 = CO.N_2H_2.C_3Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Barbitursäure, Nitroso- oder Nitrobarbitursäure oder Hydurilsäure mit Brom (BAEYER, *A.* 127, 229). $C_4H_3(NO)N_2O_3 + 4Br = C_4H_2Br_2N_2O_3 + NOBr + HBr$; — $C_4H_3(NO_2)N_2O_3 + 4Br = C_4H_2Br_2N_2O_3 + NO_2Br + HBr$; — $C_8H_6N_4O_6$ (Hydurilsäure) $+ Br_6 + H_2O = C_4H_2Br_2N_2O_3 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 4HBr$. — *Darstellung.* Man fügt zu in Wasser vertheilter Nitrosobarbitursäure so lange Brom, als dieses noch verschluckt wird, und erhitzt dann zum Kochen.

Rhombische Krystalle (Prismen oder Blätter aus verdünnter Salpetersäure). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Alloxan. $C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + 2HBr$. — Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Schmilzt unter Entwicklung von Brom. — Löst sich leicht und unzersetzt in wasserfreier Blausäure, zerfällt aber beim Erwärmen mit wässriger Blausäure in Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Natriumamalgam erzeugt Brombarbitursäure und dann Barbitursäure. HJ bildet erst Hydurilsäure und dann Barbitursäure. — Schwefelwasserstoff, in wässriger Lösung, giebt Dialursäure $C_4H_4N_2O_4$; wässriges Schwefelammonium giebt ein Gemenge von barbitursaurem und dialursaurem Ammoniak. — Wässriges Brom bewirkt Zerlegung in CO_2 und Tribromacetylharnstoff. — Alkalien bewirken Spaltung in Monobrombarbitursäure, CO_2 und Tribromacetylharnstoff.

Dimethyldibrombarbitursäure $C_6H_6Br_2N_2O_3 = CO(NCH_3)_2.C_3Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Dimethylbarbitursäure und Bromwasser (MULDER, *B.* 12, 467). — Krystallinisch. Schmelzp.: 175—180°.

Nitrobarbitursäure (Dilitursäure) $C_4H_3N_3O_5 + 3H_2O = CO.(N_2H_2).C_3H(NO_2)O_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Barbitursäure mit rauchender Salpetersäure (BAEYER, *A.* 130, 140); beim Erwärmen von Hydurilsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure. $C_8H_6N_4O_6 + 2HNO_3 = C_4H_3N_3O_5 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ HNO_2 + H_2O$ (BAEYER, *A.* 127, 211; SCHLIEPER, *A.* 56, 24). — Quadratische Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser; schwieriger in kaltem, mit intensiv gelber Farbe. Schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt beim Erwärmen mit Chlorkalk Chlorpikrin.

Zerfällt mit Bromwasser, bei 100° im Rohr, in Dibrombarbitursäure, Salpetersäure und HBr. Wird von H_2S nicht angegriffen, dagegen bewirkt HJ Reduktion zu Amidobarbitursäure. Beim Erwärmen mit Glycerin erfolgt theilweise Reduktion zu Nitrosobarbitursäure. — Dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise einbasische Salze. Die Salze sind äufserst beständig und werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt (Das Baryumsalz wird nicht von Schwefelsäure, wohl aber von Sulfaten zerlegt). Die Salze explodiren beim Erhitzen zum Theil heftig. — Dilitursäure ist an der intensiv gelben Farbe kenntlich mit der sie sich in verdünnter Kalilauge löst. Sie giebt mit Ammoniaksalzen einen weifsen, mit $AgNO_3$ einen citronengelben Niederschlag und mit $FeSO_4$ eine aus weifsen Nadeln bestehende Fällung.

$NH_4.C_4H_2N_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Krystallen und Blättchen. — $Na.C_4H_2N_3O_5 + 2H_2O$. — $K.C_4H_2N_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich aus verdünnteren Lösungen in Würfeln ab. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. — $K_2.C_4HN_3O_5$. Wird durch Fällen einer Lösung von Nitrobarbitursäure in Kali mit Alkohol erhalten (SCHLIEPER). — Gelbe Nadeln, unlöslich in Alkohol und concentrirter Kalilauge. Geht beim Lösen in Wasser zum Theil in das Salz $K.C_4H_2N_3O_5$ über. Verpufft beim Uebergiefsen mit Vitriolöl. Hinterlässt beim Glühen Kaliumcyanat und Kohle. — $Ca(C_4H_2N_3O_5)_2 + 4H_2O$. — $C_4H_2N_3O_5.BaCl + H_2O$. Wird beim Vermischen einer heifsen Dilitursäurelösung mit $BaCl_2$ in gypsähnlichen Zwillingskrystallen erhalten. — $Fe(C_4H_2N_3O_5)_2 + 8H_2O$. Weifse Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, wird von verd. Schwefelsäure nicht zersetzt; — $Fe(C_4H_2N_3O_5)_3 + 9H_2O$. Kleine, hellgelbe Warzen. Explodirt oberhalb 120°. — $Cu(C_4H_2N_3O_5)_2 + 6H_2O$. Blassgrünlicher Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $Ag.C_4H_2N_3O_5 + H_2O$. Nadeln oder Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; — $Ag_3.C_4N_3O_5$. Fällt beim Versetzen von Dilitursäure mit überschüssigem Silberacetat als citronengelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus.

Nitrosobarbitursäure (Violursäure) $C_4H_3N_3O_4 + H_2O = CO(NH)_2.C_2H(NO)O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) auf Hydurilsäure. I $C_8H_6N_4O_6 + KNO_2 + 2HNO_2 = C_4H_2N_3O_4.K + C_4H_2N_2O_4$(Alloxan) $+ 2NO + 2H_2O$; — II. $C_8H_6N_4O_6 + HNO_2 = C_4H_3N_3O_4 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ (BAEYER, *A.* 127, 200). — Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Barbitursäure mit Kaliumnitrit. $C_4H_4N_2O_3 + KNO_2 = C_4H_2N_3O_4.K + H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 140). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. — Glänzende Rhombenoktaëder. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol. Giebt beim Erwärmen mit Chlorkalk Chlorpikrin. Beim Eintragen von Brom in eine concentrirte Violursäurelösung entweichen Dämpfe von salpetriger Säure, und es scheidet sich Dibrombarbitursäure ab. — Wird von Salpetersäure zu Nitrobarbitursäure oxydirt. — Wird von H_2S oder HJ zu Uramil reducirt. Mit Ammoniumsulfit entsteht thionursaures Ammoniak. — Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) auf 100° in CO_2, NH_3 und Nitrosomalonsäure (BAEYER, *A.* 131, 292). — Einbasische Säure; zerlegt Acetate. Die Salze sind meist schön gefärbt. — $NH_4.C_4H_2N_3O_4$. Dunkelblaue Prismen. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Blaue Prismen oder Blätter. Löst sich in heifsem Wasser viel leichter als in kaltem, mit veilchenblauer Farbe. Trägt man das Salz in heifse conc. Salzsäure ein, so krystallisirt ein farbloses Salz $2(C_4H_3N_3O_4.KCl) + HCl + 6H_2O$ in Prismen. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. — $Mg\bar{A}_2 + 6H_2O$. Purpurrothe Krystalle. — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rothe quadratische Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine rothe Krystalle.

Nitrosonitrobarbitursäure (Violantin) $C_8H_6N_6O_9 + 4H_2O = C_4H_3N_3O_5.C_4H_3N_3O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Durch Vermischen der heifsen concentrirten Lösungen von Nitroso- und Nitrobarbitursäure; durch Erwärmen von Hydurilsäure mit schwacher Salpetersäure (BAEYER, *A.* 127, 223). — Gelblichweifses, körnig-krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in seine Bestandtheile, lässt sich aber unzersetzt aus Eisessig oder Alkohol (von 50%) umkrystallisiren. Unlöslich in Aether. Zersetzt sich bei 120°. Färbt sich mit Ammoniak blau. Giebt mit Magnesiumacetat einen blauen, krystallinischen Niederschlag (Violantinmagnesium?); Kupfervitriol erzeugt einen Niederschlag von nitrobarbitursaurem Kupfer, während mit Kupferacetat ein amorpher, olivengrüner Niederschlag (Violantinkupfer) ausfällt. Durch Salze zerfällt das Violantin meist in seine Bestandtheile; mit Kaliumacetat z. B. entsteht eine Fällung von saurem dilitursaurem Kalium, während sich später violursaures Kalium ausscheidet.

Amidobarbitursäure (Uramil, Murexan) $C_4H_5N_3O_3 = CO(N_2H_2).C_2H(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroso- oder Nitrobarbitursäure mit HJ (BAEYER, *A.* 127, 223); beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak: $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4 + HCl$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 310). Beim Kochen von thionursaurem

Ammoniak mit Salzsäure. $C_4H_4N_3SO_6.NH_4 + HCl + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + NH_4Cl + H_2SO_4$ (LIEBIG, WÖHLER). — *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von thionursaurem Ammoniak mit HCl zum Kochen. — Seidenglänzende Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; beim Kochen mit conc. Schwefelsäure und Wasser entsteht Uramilsäure. Wird von conc. Salpetersäure zu Alloxan oxydirt. Löst sich unzersetzt in verdünnter kalter Kalilauge; beim Kochen damit entweicht NH_3. — Bei längerem Kochen mit Ammoniak, bei Luftzutritt, geht Uramil in Murexid über; rascher erfolgt diese Oxydation beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Ammoniak. — Verbindet sich mit Kaliumcyanat zu pseudoharnsaurem Kalium.

2. **Uramilsäure** $C_8H_9N_5O_7$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Uramil mit Schwefelsäure und Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). — *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte Lösung von thionursaurem Ammoniak mit wenig Schwefelsäure und verdampft bei gelinder Wärme. Bei zu viel Schwefelsäure wird keine Uramilsäure erhalten, bei zu wenig Schwefelsäure scheidet sich zunächst saures thionursaures Ammoniak ab. — Feine Nadeln oder vierseitige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Reagirt schwach sauer. Geht beim Kochen mit conc. Salpetersäure in Nitrobarbitursäure über. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Kalk- und Barytsalzen dicke, weifse Niederschläge, die in viel Wasser verschwinden. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes einen voluminösen, weifsen Niederschlag $C_8H_5N_5O_7.Ag_4$ (?).

3. **Thionursäure** (Sulfaminbarbitursäure) $C_4H_5N_3SO_6 = CO(NH)_2.C_2H(NH.SO_3H)O_2 = CO\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle C(NH_2)SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrosobarbitursäure mit Ammoniumsulfit (BAEYER, *A.* 127, 210). $C_4H_3N_3O_4 + 2SO_2 + 2H_2O = C_4H_5N_3SO_6 + H_2SO_4$. — Beim Versetzen von Alloxan mit Ammoniumsulfit. $C_4H_2N_2O_4 + SO_2 + NH_3 = C_4H_5N_3SO_6$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 268). — *Darstellung* des Ammoniaksalzes. Man versetzt Ammoniumsulfit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, giebt Alloxanlösung hinzu, erhitzt langsam zum Kochen und erhält ½ Stunde lang im Sieden (L. W.). — Die freie Säure, aus dem Bleisalze mit H_2S erhalten, bildet eine undeutlich-krystallinische Masse, die stark sauer reagirt. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Uramil und Schwefelsäure. Das Ammoniaksalz reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. — Zweibasische Säure.

$(NH_4)_2.C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$. Vierseitige Tafeln und Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Das trockne Salz zerfällt bei 200° in Ammoniumsulfat und Xanthinin. — $Ca.C_4H_3N_3SO_6$. Feine, kurze Prismen. — Das Ammoniaksalz giebt mit $BaCl_2$ einen gelatinösen, in HCl löslichen, Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und undurchsichtig wird. — Das Zinksalz bildet citronengelbe, sehr schwer lösliche Warzen. — $Pb.C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$. Wird aus der heifsen Auflösung des Ammoniaksalzes durch Bleizucker als gelatinöser Niederschlag gefällt, der beim Erkalten in feine Nadeln übergeht.

4. **Xanthinin** $C_4H_3N_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von thionursaurem Ammoniak über freiem Feuer bis zur Verkohlung. $C_4H_3N_3SO_6(NH_4)_2 = C_4H_3N_3O_2 + (NH_4)_2SO_4$ (FINCK, *A.* 132, 298); beim Erhitzen von Pseudoharnsäure mit Vitriolöl auf 150°. $C_5H_6N_4O_4 = C_4H_3N_3O_2 + CO_2 + NH_3$ (GRIMAUX, *Bl.* 31, 536). — Weifses Pulver, so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 4000 Thln. kochenden Wassers (F.). Wird beim Kochen mit starker Salpetersäure nicht angegriffen und nicht gelöst. Löst sich leicht in verdünnten Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Leicht und unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. Bildet mit Schwefelsäure eine blättrige Verbindung, welche durch Wasser total zerlegt wird. Bildet mit den Erden gelbe, unlösliche Verbindungen. — Die Lösung in schwachem Ammoniak fluorescirt blau wie Chininlösung (charakteristische Reaktion) (GRIMAUX).

$C_4H_2N_3O_2.Ag_2O$. Wird beim Fällen der ammoniakalischen Xanthininlösung mit $AgNO_3$ als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der sich nicht in Wasser oder NH_3 löst.

5. **Dibarbitursäure** $C_8H_6N_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Barbitursäure und Glycerin auf 150° entsteht dibarbitursaures Ammoniak. $2C_4H_4N_2O_3 = C_8H_6N_4O_5 + H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 145). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Zweibasische Säure; die sauren Salze sind meist amorph und in Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Alkohol gefällt. — Die Säure geht beim Behandeln mit Bromwasser bald in Dibromdibarbitursäure über.

$NH_4.C_8H_5N_4O_5$. Mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, löslich in NH_3 und daraus durch Essigsäure fällbar. — $Na_2.C_8H_4N_4O_5 + 2H_2O$. — $K.C_8H_5N_4O_5 + xH_2O$. Gelatinöser Niederschlag; nach dem Trocknen amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

Dibromdibarbitursäure $C_8H_4Br_2N_4O_5 + H_2O$. *Bildung.* Dibarbitursäure wandelt sich beim Behandeln mit Wasser und Brom in kurzer Zeit in die Verbindung $C_8H_4Br_2N_4O_5.HBr$ um, welche an heifses Wasser oder Alkohol die Bromwasserstoffsäur-

abgiebt (BAEYER). — Farblose, glänzende Prismen. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Wird von HJ zu Dibarbitursäure reducirt.

$C_8H_4Br_2N_4O_5.HBr$. Gelbe Prismen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Entsteht auch beim Uebergießen von Dibarbitursäure mit conc. Bromwasserstoffsäure.

6. **Malobiursäure** (Malonylbiuret) $C_5H_5N_3O_4 = N_3(CO)_2.(C_3H_2O_2)H_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Barbitursäure mit überschüssigem Harnstoff auf 150—170°. $C_4H_4N_2O_3 + CH_4N_2O = C_5H_4N_3O_4.(NH_4)$ (BAEYER, *A.* 135, 312); beim Kochen von Cyanuromalsäure mit Salzsäure: $C_6H_6N_4O_4 = C_5H_5N_3O_4 + CNH$ (NENCKI, *B.* 5, 888). — Wird aus den Salzen als körniger Niederschlag gefällt, kann aber durch anhaltendes Reinigen krystallisirt (in Nadeln) erhalten werden (N.). Geht beim Erhitzen mit Salpetersäure in Nitrobarbitursäure über. — Mit Brom und Wasser entsteht Dibrombarbitursäure. Einbasische Säure.

$K.C_5H_4N_3O_4 + H_2O$. Lange Nadeln. Löslich in 6 Thln. heißem Wasser, schwer in kaltem (N.).

7. **Cyanuromalsäure** $C_6H_6N_4O_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Barbitursäurecyanid in Kalilauge. $C_4H_4N_2O_3.(CN)_2 + H_2O = C_4H_6N_4O_4$ (NENCKI, *B.* 5, 887). — Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Sehr unbeständig: zersetzt sich schon an der Luft, rasch durch Kochen mit Salzsäure, in Blausäure und Malobiursäure. — $K.C_6H_5N_4O_4$. Nadeln.

Harnstoffderivate der Bernsteinsäure. 1. **Succinylharnstoff** $C_5H_6N_2O_3 = CO\langle{NH.CO.CH_2 \atop NH.CO.CH_2}$. Die Aether dieser Verbindung $CO(N_2HR).C_4H_4O_2$ entstehen durch direkte Vereinigung von Isocyansäureäthern mit Succinimid. $CO.NCH_3 + C_4H_4O_2.NH = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$ (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 204; *Ж.* 7, 241).

Methyläther $C_6H_8N_2O_3 = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$. Isocyansäuremethyläther verbindet sich äußerst heftig mit Succinimid. — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 147—148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verbindet sich (bei 100°) mit Ammoniak.

Aethyläther $C_7H_{10}N_2O_3 = CO(N_2H.C_2H_5).C_4H_4O_2$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Erhitzen von Succinimid mit Isocyansäureäthyläther. — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, irisirenden Blättchen, die zu dünnen Rhomben anwachsen. Schmelzp. 94—95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf 150—160° in Succinimid und Isocyansäureäthyläther. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Aethylsuccinursäure über.

2. **Succinursäure** (Succincarbaminsäure) $C_5H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH(C_4H_4O_2.OH)$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Bernsteinsäureanhydrid auf 120—130° (PIKE, *B.* 6, 1104). — Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 203—205°; bei längerem Erhitzen auf 195° tritt Schmelzung und totale Zersetzung ein. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heißem Wasser und in Eisessig. In jedem Verhältniss und unzersetzt löslich in Vitriolöl. Das Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich.

Methylsuccinursäureamid $C_6H_{11}N_3O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).C_4H_4O_2.NH_2$ (?). *Bildung.* Aus Methylsuccinylharnstoff $CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 210). — Blättchen. Schmelzp.: 205—207°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Aethylsuccinursäure $C_7H_{12}N_2O_4 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2(OH)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Aethylsuccinylharnstoff mit $^1/_3$ Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) (MENSCHUTKIN). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5—167°. Zerfällt bei 180—200° in Succinimid, Wasser und Isocyansäureäthyläther. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Wasser. — $Ag.C_7H_{11}N_2O_4$. Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser in Blättchen oder Nadeln.

Amid $C_7H_{13}N_3O_3 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2.NH_2$ (?). *Bildung.* Aus Aethylsuccinylharnstoff und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

3. **Succinyldiharnstoff** $C_6H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Harnstoff mit (etwas mehr als 1 Mol.) Succinylchlorid auf 60—70° (CONRAD, *J. pr.* [2] 9, 301). — Farbloses Pulver. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in kalter, conc. Kalilauge; zerfällt beim Kochen damit in CO_2, NH_3 und Bernsteinsäure.

4. **Amidosuccinursäure** $C_5H_9N_3O_4 = NH_2.CO.CH_2\langle{NH.CO.NH_2 \atop CO_2H}$. *Darstellung.* Man verdunstet eine Lösung von Asparagin und Kaliumcyanat zum Syrup, löst denselben in

wenig Wasser und übersättigt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) (GUARESCHI, *B.* 10, 1747). — Prismen; fast unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 5,4 Thle. Schmilzt unter Zersetzung bei 137—138°, dabei in Amidomalylureïd übergehend. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Malylureïdsäure.

5. **Malylureïd** $C_5H_7N_3O_3 = NH_2.CO.CH_2.CH\langle{}^{NH.CO}_{CO.\dot{N}H}$ (?). *Bildung.* Durch 12stündiges Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Asparagin auf 125° (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 400); beim Schmelzen von Amidosuccinursäure (GUARESCHI, *B.* 10, 1748). — Spitze Rhomboëder (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 230—235°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Thln. Wasser bei 100°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3 und Malylureïdsäure.

6. **Malylureïdsäure** $C_5H_6N_2O_4 = CO_2H.CH_2.CH\langle{}^{NH.CO}_{CO.\dot{N}H}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Malylureïd (GRIMAUX) oder Amidosuccinursäure (GUARESCHI) mit Salzsäure. Beim Erhitzen von (2 Thln.) Asparaginsäure mit (1 Thl.) Harnstoff auf 125—130° (GUARESCHI, *J.* 1876, 752). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 215—220°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in 4 Thln. Wasser von 100°. — Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entstehen die Verbindungen: $C_9H_6Br_6N_4O_6$, $C_9H_4Br_4N_4O_5$, $C_9H_6Br_2N_4O_5$, $C_8H_5BrN_4O_4$, $C_4H_4Br_2N_2O_3$ (GRIMAUX). — $Ba.(C_5H_5N_2O_4)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver (GRIMAUX). Hält $4H_2O$ (GUARESCHI).

7. **Hexabrommalolakturil** $C_9H_6Br_6N_4O_6$. *Darstellung.* Man erhitzt 24 Stunden lang 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Wasser und 4 Thln. Brom auf 100° (GRIMAUX).

Glänzende Blättchen (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser, löslich in 35 Thln. siedenden Wassers. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen. Alkalien bewirken sofort Zerlegung in Bromoform, HBr, Oxalsäure u. s. w.

8. **Verbindung** $C_9H_4Br_4N_4O_5$. *Bildung.* Entsteht neben Hexabrommalolakturil, beim Erhitzen von Malylureïdsäure mit Wasser und Brom; — entsteht auch bei längerem Erhitzen der Hexabromverbindung mit Bromwasserstoffsäure auf 100°. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Malylureïdsäure mit 3 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Man filtrirt das gebildete Hexabrommalolakturil ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand wird in viel kochendem Wasser gelöst. — Pulver. Zersetzt sich in hoher Temperatur ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hexabrommalolakturil über. Löslich in 400 Thln. siedenden Wassers. Giebt beim Behandeln mit Kali weder Bromoform noch Oxalsäure. Barytwasser erzeugt bei gelindem Erwärmen ein violettes Salz.

9. **Verbindung** $C_9H_6Br_2N_4O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei 24stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Brom auf 100°. — Gelbe, kleine Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hexabrommalolakturil über. $C_9H_6Br_2N_4O_5 + 6Br + H_2O = C_9H_6Br_6N_4O_6 + 2HBr$.

10. **Verbindung** $C_8H_5BrN_4O_4$. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Der Röhreninhalt wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen kalten Wassers gewaschen und dann in dem 400fachen Gewicht siedenden Wassers gelöst. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Körper $C_9H_4Br_4N_4O_5$ ab und verdampft auf $^1/_8$. — Blättchen. Löslich in 15—20 Thln. siedenden Wassers; etwas löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 142° ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hydrodibrommalonylharnstoff über.

11. **Hydrodibrommalonylharnstoff** $C_4H_4Br_2N_2O_3 = CO\langle{}^{NH.CH(OH)}_{NH - CO -}\rangle CBr_2$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt 3 Tage lang 1 Thl. Malylureïdsäure mit 5 Thln. Brom auf 100°. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in 5 Thln. siedenden Wassers gelöst und die Lösung, nach dem Erkalten auf 70°, vom Hexabrommalolakturil abfiltrirt (GRIMAUX). — Hexagonale Tafeln. Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser und in 4—5 Thln. kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 150°. Giebt bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser eine violette Verbindung, die beim Kochen rasch in einen weißen Niederschlag übergeht. — Beim vorsichtigen Erwärmen mit verdünntem Ammoniak tritt, unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption, eine intensiv purpurrothe Färbung ein. Die Lösung verhält sich wie eine Murexidlösung und hält vielleicht isoalloxansaures Salz.

Tartronylharnstoff (Dialursäure) $C_4H_4N_2O_4 = CO\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CH(OH)$. *Bildung.*

Bei der Reduktion von Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff bei Siedehitze (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 276); beim Behandeln von Alloxantin mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 127, 12) oder von Dibrombarbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_3$ mit Schwefelwasserstoff (BAEYER, *A.* 130, 133). Wird zu einer, wenig Blausäure enthaltenden, Alloxanlösung conc. Potaschelösung gesetzt, so lange noch Aufbrausen erfolgt, so scheidet sich dialursaures Kalium ab. $2C_4H_4N_2O_4 + 2KOH = K.C_4H_3N_2O_4 + K.C_3H_3N_2O_4$ (oxalursaures Kalium) $+ CO_2$ (STRECKER, *A.* 113, 53). — *Darstellung.* Man stellt (nach SCHLIEPER, *A.* 55, 253) Alloxan dar, indem man 16 Thle. Harnsäure mit 32 Thln. mäßig starker Salzsäure übergießt und allmählich 3 Thle. feingepulvertes Kaliumchlorat einträgt. Die Masse darf sich hierbei nicht zu sehr erwärmen, auch weder Chlor noch Kohlensäure entwickeln. Den erhaltenen Brei von Alloxan löst man in wenig lauwarmem Wasser und filtrirt von der Harnsäure ab. Andrerseits werden 16 Thle. Zinn in überschüssiger starker Salzsäure gelöst und die noch heiße Flüssigkeit zur Alloxanlösung gegossen und dann noch so viel Salzsäure zugesetzt, dass die Flüssigkeit für jede 500 g Harnsäure 4 Liter beträgt. Die ausgeschiedene Dialursäure wird nach 24 Stunden abfiltrirt (BAEYER).

Kurze, vierseitige Prismen. Die feuchte Säure oxydirt sich an der Luft rasch zu Alloxantin. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Glycerin auf 150° in Hydurilsäure, NH_3, CO_2 und Ameisensäure. — Einbasische Säure. Bildet 2 Reihen von Salzen: $MéC_4H_3N_2O_4$ und $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Mit Natrium und Baryum sind nur Salze der zweiten Reihe bekannt. Bei Gegenwart von den entsprechenden Carbonaten gehen das Ammonium- und Kaliumsalz $Mé_2C_7H_8N_4O_{10}$ in die Salze $MéC_4H_3N_2O_4$ über. Letztere wandeln sich beim Lösen in kochendem Wasser sofort wieder in Salze $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 70). Die dialursauren Alkalien scheiden, schon in der Kälte, aus Silberlösung metallisches Silber ab.

$(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$. *Darstellung.* Eine durch Reduktion von Alloxantin mit H_2S bei Siedehitze bereitete Dialursäurelösung wird mit Ammoniumcarbonat gesättigt. — Lange Nadeln. Wird bei 100° blutroth. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, namentlich bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat (LIEBIG, WÖHLER). — Bei wiederholter Krystallisation aus heißem Wasser, in Gegenwart von Ammoniumcarbonat, geht es in das Salz $NH_4.C_4H_3N_2O_4$ über. Dieses bildet kleine Blättchen, löst sich schwer in kochendem Wasser, dabei sofort in $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ übergehend. — $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2, NH_3 und tartronaminsaures Salz. $C_4H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_3H_5NO_4 + NH_3 + CO_2$. — Ein Salz $Na.C_4H_3N_2O_4$ konnte nicht erhalten werden. Bei 130° geht das Salz $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ in $Na_4.C_{14}H_{14}N_8O_{19}$ über; Letzteres wandelt sich beim Auflösen in Wasser sofort in $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um.

$K_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Entsteht beim Versetzen kochendheißer Lösungen beider Ammoniaksalze $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ und $NH_4.C_4H_3N_2O_4$ mit Kaliumacetat. — Kleine Nadeln; färbt sich an der Luft schwach rosa. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. In Gegenwart von viel Kaliumcarbonat geht es in das Salz $K.C_4H_3N_2O_4$ über. Dieses Salz wird daher auch direkt aus Alloxan mit Blausäure und K_2CO_3 erhalten. Es bildet einen körnigen Niederschlag. Geht, in kochendem Wasser gelöst, sofort in das Salz $K_2.C_7H_8N_4O_{10}$ über. — $Ba.C_7H_8N_4O_{10}$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kochendem Wasser. — Ein Salz $Ba(C_4H_3N_2O_4)_2$ existirt nicht.

Dialursaurer Harnstoff $C_4H_4N_2O_4.CH_4N_2O$. *Bildung.* Harnstoff und Dialursäure verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur (MULDER, *B.* 6, 1010). — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6 + H_2O$ und $+ 2H_2O = CN.N(C_3H_2O_3).N_2(CO)(C_3H_2O_2)H$ (?). *Bildung.* Saures hydurilsaures Ammoniak entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) auf Harnsäure, neben Alloxan (SCHLIEPER, *A.* 56, 11), wahrscheinlich durch sekundäre Zersetzung von zunächst gebildetem Alloxan. Bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird nämlich eine ansehnliche Menge dieses Salzes gebildet (FINCK, *A.* 132, 303). Beim Erhitzen von krystallwasserhaltigem Alloxan oder Alloxantin im Rohr auf 170° entstehen Hydurilsäure, Oxalsäure, Ammoniak, CO_2 und Kohlenoxyd (MURDOCH, DÖBNER, *B.* 9, 1102). $6C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 10H_2O = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 8NH_3 + 4CO + 10CO_2$. — $2(C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O) = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 4NH_3 + 2CO + 4CO_2$. Saures hydurilsaures Ammoniak entsteht, neben CO_2 und Ameisensäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 150°. $5C_4H_4N_2O_4 = 2(NH_4.C_8H_5N_4O_6) + 3CO_2 + CH_2O_2$ (BAEYER, *A.* 127, 14); — beim Erhitzen von Harnsäure mit Schwefelsäure auf 110—130°, neben CO_2 und Glycin (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* 1, 150); Dibrombarbitursäure wird von wenig HJ zu Hydurilsäure reducirt (BAEYER, *A.* 130, 133). — *Darstellung.* Man erhitzt krystallwasserhaltiges Alloxantin auf 170° (MURDOCH, DOEBNER). Zur Reinigung kann man die Säure an Ammoniak binden und aus dem neutralen Ammoniaksalz durch $CuSO_4$ das Kupfersalz fällen und dieses in heiße

Salzsäure eintragen. Die ausgeschiedene Hydurilsäure wird mit verd. Salzsäure gewaschen (BAEYER, *A.* 127, 15).

Krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen, vierseitigen Säulen mit $2H_2O$. Wird aus der conc. heißen, wässrigen Lösung durch HCl als Krystallpulver mit $1H_2O$ gefällt. Sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. Wird von reducirenden Substanzen nicht angegriffen. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Dichlorhydurilsäure. Brom erzeugt Alloxan und Dibrombarbitursäure. Rauchende Salpetersäure liefert Alloxan, mit schwächerer Säure entstehen Nitro-, Nitrosobarbitursäure und Violantin. — Eisenchlorid und Silberoxyd oxydiren zu Oxyhydurilsäure, welche mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung giebt (BAEYER). — Sehr beständig gegen Alkalien. — Starke zweibasische Säure. Zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung saurer Hydurilate; mit Acetaten entstehen meist saure Hydurilate. Bildet sehr leicht Doppelsalze. Die Salze geben mit Eisenchlorid eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, welche durch Erhitzen, sowie durch überschüssige Alkalien oder starke Säuren, verschwindet. — Eigenthümlich ist auch, dass Hydurilsäure aus alkalischen Lösungen durch HCl als kreideweißes, amorphes Pulver gefällt wird, das beim Uebergießen mit heißem Wasser oder mit heißer Salzsäure krystallinisch wird.

Salze: BAEYER, *A.* 127, 18. — $NH_4.C_8H_5N_4O_6$. Wird aus der Lösung des neutralen Salzes durch Essigsäure in kleinen oktaëdrischen Krystallen gefällt. Ziemlich löslich in kochendem Wasser und daraus sich in Körnern und Krusten abscheidend; — $(NH_4)_2.C_8H_4N_4O_6$. Krystallisirt bei schnellem Erkalten mit $1H_2O$ in Nadeln und beim Stehen in monoklinen, großen Krystallen mit $2H_2O$. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Ammoniak. — Starke Säuren (HCl) entziehen dem (sauren) Ammoniaksalze das Ammoniak nur theilweise. — $Na_2.C_8H_4N_4O_6 + 4H_2O$. Kleine Prismen; — ein saures Salz existirt nicht (?). — $Ca(C_8H_5N_4O_6)_2 + 8H_2O$. Kleine glänzende Prismen, unlöslich in Wasser. — $Ca.C_8H_4N_4O_6 + 3H_2O$. Wird aus Hydurilsäure und Calciumacetat als amorpher Niederschlag gefällt, der beim Stehen krystallinisch wird. — $Ba.C_8H_4N_4O_6 + H_2O$. — $Zn(C_8H_5N_4O_6)_2$. Nadeln; — $Zn.C_8H_4N_4O_6 + 2H_2O$. — $Cu(C_8H_5N_4O_6)_2 + 4H_2O$. Feine gelbe Nadeln oder Prismen. Wird beim Erhitzen, unter Abgabe allen Wassers, roth; — $Cu.C_8H_4N_4O_6 + 4H_2O$. Fällt aus kalten, verdünnten Lösungen als rother, krystallinischer Niederschlag aus. In warmen, concentrirten Lösungen erfolgt ein Niederschlag von dunkelbraunrothem, wasserfreiem Salz. — Das Silbersalz ist wenig beständig: beim Kochen mit Wasser scheidet es Silber aus.

Dichlorhydurilsäure $C_8H_4Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kaliumchlorat in einen Brei von Hydurilsäure und starker Salzsäure (BAEYER, *A.* 127, 26). — Pulver; sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Zusatz von Wasser in kleinen, rhombischen Krystallen mit $2H_2O$ gefällt. Sehr beständig gegen Säuren, wird aber von Alkalien leicht zersetzt, unter Bildung von Chlormetall. — $K_2.C_8H_2Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in heißem Wasser.

Mesoxalylharnstoff (Alloxan) $C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ und $+ 4H_2O = CO\langle{NH \atop NH}\rangle C_2O_2$.

Bildung. Bei der Oxydation von Harnsäure mit Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 256), Chlor, Jod (BRUGNATELLI) oder Brom (HARDY, *A. ch.* [4] 2, 372). $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) mit 8—10 Thln. Wasser von 60—70° und trägt in diese warme Säure allmählich Harnsäure ein. Man wartet mit jedem neuen Zusatz, bis die eingetragene Harnsäure sich aufgelöst hat. Die mit Harnsäure gesättigte Salpetersäure wird zum Kochen erhitzt und filtrirt. Zum Filtrat setzt man nach und nach eine concentrirte, mit dem gleichen Volumen roher Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung, so lange noch Alloxantin gefällt wird. Färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von $SnCl_2$ gelb, so ist der Fällungspunkt überschritten. Das gefällte Alloxantin wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen (sind die Filtrate trübe, so setzt man dem Waschwasser etwas Salzsäure zu) und auf Ziegelsteinen getrocknet. Man rührt es dann mit einem Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zum Brei an und lässt diesen so lange stehen, bis er sich leicht und völlig in Wasser löst. Der Brei von Alloxan wird auf Ziegelsteinen vollständig ausgetrocknet, hierauf in einer Schale im Wasserbade erhitzt, bis alle Salpetersäure entweicht, und schließlich aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. — Bei Anwendung von Harnsäure aus Guano ist das zuerst erhaltene Alloxan braun, kann aber durch Thierkohle völlig entfärbt werden (LIEBIG, *A.* 147, 367).

Krystallisirt beim Abkühlen einer heißen, wässrigen Lösung mit $4H_2O$ in großen Krystallen des rhombischen (LIEBIG, WÖHLER), des triklinen Systems (LANG, GRAILICH, *J.* 1858, 308). Aus heißen Lösungen scheidet es sich in monoklinen Prismen mit $1H_2O$ ab. Das völlig reine Alloxan hält sich unverändert; ist ihm etwas Salpetersäure beigemengt, so zerfällt es unter Bildung von Alloxantin. Leicht löslich in Wasser; die wässri-

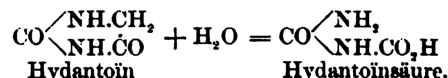
Verdunstet man Alloxantin wiederholt mit Ammoniak, an der Luft, so geht es schliefslich völlig in oxalursaures Ammoniak über. Beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak entstehen Uramil und Alloxan. $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3$ (Uramil) $+ C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ HCl$.

Alloxantinharnstoff $4CO(NH_2)_2.C_8H_4N_4O_7 + 4H_2O$. Kleine, platte Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699). — Alloxantin verbindet sich nicht mit Harnstoff (MULDER, *B.* 6, 1011).

Tetramethylalloxantin (Amalinsäure) s. Caffeïn.

Allitursäure $C_6H_6N_4O_4$. *Bildung.* Bei raschem Einkochen einer Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure (SCHLIEPER, *A.* 56, 20). Dem Rohprodukt ist unverändertes Alloxantin beigemengt, welches man durch Salpetersäure auszieht. — Gelbliches Krystallpulver, löslich in 15—20 Thln. kochendem Wasser. Unverändert löslich in conc. Schwefelsäure. Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich in Kalilauge unter Ammoniakentwickelung. — Kann als ein Condensationsprodukt aus Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ und Hydantoïn $C_3H_4N_2O_2$ betrachtet werden. $C_3H_4N_2O_3 + C_3H_4N_2O_2 = C_6H_6N_4O_4 + H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 165).

Harnstoffderivate mit Säureresten. Die Harnstoffderivate mit mehrwerthigen Säureradikalen nehmen fast sämmtlich, bei der Einwirkung von Alkalien, die Elemente des Wassers auf und gehen in Harnstoffderivate mit einem Säurerest über:



Dergleichen „Ureïdsäuren" sind im Vorhergehenden bei den entsprechenden substituirten Harnstoffen abgehandelt worden.

Taurocarbaminsäure — s. S. 736.

Carbamidsulfonessigsäure $C_3H_6N_2SO_5 = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Uebergiefsen von je 5 g Thiohydantoïn mit 50 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) und allmähliches Eintragen von 4,2 g Kaliumchlorat (ANDREASCH, *B.* 13, 1423). — $K.C_3H_5N_2SO_5$. Monokline Tafeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 4,3 Thln. Wasser bei 100° und in 58,6 Thln. bei 22°. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Sulfoessigsäure über.

Allophansäure $C_2H_4N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2H$. Die freie Allophansäure ist nicht existenzfähig. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in CO_2 und Harnstoff. Ihre Ester entstehen leicht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in ein- oder mehrwerthige Alkohole, und zwar treten bei deren Bildung stets 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. Alkohol in Verbindung. — Das erste Produkt der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole ist ein Carbaminsäureester: $CO.NH + C_2H_5(OH) = NH_2.OC_2.C_2H_5$. Die Carbaminsäureester nehmen aber sehr leicht Cyansäure auf und gehen in Allophanester über. $NH_2.CO.OC_2H_5 + HNCO = NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$. Umgekehrt verbinden sich die Allophanester mit Alkohol bei 160° wieder zu Carbaminsäureester: $NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5 + C_2H_5(OH) = 2NH_2.CO_2C_2H_5$ (HOFMANN, *B.* 4, 268). — Die Allophanester sind fest, sublimiren zum Theil unzersetzt, zerlegen sich aber bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure (resp. Cyansäure). In Wasser sind sie wenig löslich. Von Alkalien werden sie verseift und liefern Allophansäuresalze. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie in Alkohole und Allophansäureamid (Biuret).

Allophansaure Salze: LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 291. Man erhält die Salze am besten aus dem Barymsalz. Sie zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in CO_2, Carbonat und Harnstoff. — $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2$. *Darstellung.* Man lässt den Aethylester mit krystallisirtem Barythydrat und Wasser einige Tage in der Kälte stehen. — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen glatt in NH_3, CO_2 und Cyanat. $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2 = Ba(CNO)_2 + 2NH_3 + 2CO_2$. Reagirt alkalisch. Wird selbst durch CO_2, obgleich langsam, zersetzt. Giebt mit Silbernitrat keine Fällung. Mit Bleiacetat entsteht nach einiger Zeit eine Fällung von Bleicarbonat. — Das Kaliumsalz erhält man durch Auflösen des Aethylesters in alkoholischem Kali. Es krystallisirt in Blättchen. — Das Calciumsalz krystallisirt und ist schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_3H_6N_2O_3 = CH_3.C_2H_3N_2O_3$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (RICHARDSON, *A.* 23, 138).

Aethylester $C_4H_8N_2O_3 = C_2H_5.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Neben Urethan beim Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 20, 396); beim Erhitzen von Chlorameisensäureester mit Harnstoff: $ClCO_2C_2H_5 + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$

HCl (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 155). — Beim Erhitzen von Oxalester mit Harnstoff auf 125°: $2CO(NH_2)_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + C_2O_2(NH_2)_2 + C_2H_5(OH)$ (HLASIWETZ, GRABOWSKY, *A.* 134, 116). Beim Kochen von Kaliumcyanat mit Alkohol und Chloressigester (SAYTZEW, *A.* 135, 230) oder mit Chlorameisenester (WILM, *A.* 192, 244). $2ClCO_2C_2H_5 + 2KCNO + 3C_2H_6O = 2KCl + C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + 2CO_3(C_2H_5)_2$. — Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Aethylcarbonsulfid. $2C_2H_5O.CO.S.S.CO.OC_2H_5 + 2NH_3 = 2C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + S$ (DEBUS, *A.* 82, 255). — *Darstellung.* Man löst 50 g Kaliumcyanat in 300 ccm Alkohol (von 65° GAY-LUSSAC), giebt verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und kocht 2 Tage lang am Kühler (AMATO, *J.* 1873, 749).

Kleine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem; sehr wenig löslich in kaltem Aether (Unterschied und Trennung des Allophanesters vom Carbaminsäureester). Schmelzp.: 190—191° (AMATO). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure. — Geht beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° in Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Biuret und beim Erhitzen mit Anilin Diphenylbiuret; Aethylamin wirkt aber nicht ein (HOFMANN, *B.* 4, 265). — Verhalten gegen Aldehydammoniak: H. SCHIFF, *B.* 11, 834.

Propylester $C_5H_{10}N_2O_3 = C_3H_7.C_2H_3N_2O_3$. Blättchen. Schmelzp.: 150—160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und besonders in Alkohol (CAHOURS, *J.* 1874, 834).

Isoamylester $C_7H_{14}N_2O_3 = C_5H_{11}.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäure in Isoamylalkohol (SCHLIEPER, *A.* 59, 23); beim Kochen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Isoamylalkohol am Kühler (daneben entsteht Carbaminsäureisoamylester) (HOFMANN, *B.* 4, 267). — Schuppen. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Glykolester $C_4H_8N_2O_4 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_4.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Glykol. $C_2H_6O_2 + 2CNOH = C_4H_8N_2O_4$ (BAEYER, *A.* 114, 159). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, NH_3, Cyanursäure und Glykol (?). Wird von Baryt oder alkoholischem Kali in CO_2, Harnstoff und Glykol zerlegt: es gelingt nicht die Zersetzung bei der Bildung von Allophansäure aufzuhalten.

Glycerinester $C_5H_{10}N_2O_5 = C_2H_3N_2O_3.C_3H_5(OH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäure in Glycerin. $C_3H_5(OH)_3 + 2CNOH = C_5H_{10}N_2O_5$ (BAEYER, *A.* 114, 157). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 160°. Reichlich löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Verhält sich gegen Baryt und alkoholische Kalilösung wie die Glykolverbindung.

Glykolylallophansäure $C_4H_6N_2O_5 = CO_2H.NH.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Die Estersäure $C_6H_{10}N_2O_5 = CO_2H.NH.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$ dieser Säure entsteht, neben Allophansäureester, bei längerem Kochen von gleichen Theilen Kaliumcyanat und Chloressigester mit dem 9—10fachen Volumen Alkohol (von 90%). $2KCNO + Cl.CH_2.CO_2C_2H_5 + H_2O = KCl + K.C_4H_4N_2O_5.C_2H_5$ (SAYTZEW, *A.* 135, 229). Das abgeschiedene Chlorkalium wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und von allen alkoholischen Flüssigkeiten werden neun Zehntel abdestillirt, zum Rückstande giebt man genügend Aether und erhält dadurch 2 Schichten; in der oberen ist etwas Allophansäureester enthalten. Die untere Schicht gießt man in Wasser, filtrirt vom ungelösten Allophanester ab und versetzt das Filtrat unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Aethylglykolallophansäure bindet man an Bleioxyd, krystallisirt das Bleisalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es mit H_2S. — Kleine, schiefe, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Alkohol, CO_2, NH_3 und Glykolsäure.

$Ba(C_6H_9N_2O_5)_2$. Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Wasser.

Allophansäureamid (Biuret) $C_2H_5N_3O_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.CO.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Harnstoff auf 150—170°. $2CO(NH_2)_2 = C_2H_5N_3O_2 + NH_3$ (WIEDEMANN, *A.* 68, 234); beim Erhitzen von Allophansäureester mit Ammoniak auf 100° (HOFMANN, *B.* 4, 264; HUPPERT, DOGIEL, *B.* 4, 475). — Beim Einleiten von Cyansäure in geschmolzenen Harnstoff. $CO(NH_2)_2 + CNOH = C_2H_5N_3O_2$ (FINCKH, *A.* 124, 336). — Beim Erwärmen von Amidodicyansäure mit verdünnter Schwefelsäure. $C_2H_3N_3O + H_2O = C_2H_5N_3O_2$ (BAUMANN, *B.* 8, 709). — Bei der Einwirkung von NH_3 auf Tribromacetylharnstoff. $CO(N_2H_3).CO.CBr_3 + NH_3 = C_2H_5N_3O_2 + CHBr_3$ (BAEYER, *A.* 130, 154). — *Darstellung.* Man erhitzt Harnstoff auf 150—170° und zieht durch kaltes Wasser das

Biuret aus. Die mit in Lösung gegangene Cyanursäure fällt man mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat mit H_2S und dampft ein. Das Biuret wird wiederholt aus Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak, umkrystallisirt. — Die Ausbeute an Biuret steigt, wenn man bei 150° so lange Chlor auf Harnstoff einwirken lässt, bis die Masse teigig geworden ist (HUPPERT, DOGIEL, *Z.* 1867, 693). — Nach WEITH (*B.* 10, 1743) entsteht viel Biuret, wenn man Harnstoff mit PCl_3 auf 100° erwärmt.

Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. 1 Thl. Biuret löst sich in 80,25 Thln. Wasser bei 0°; in 64,93 Thln. bei 15°; in 2,22 Thln. bei 106° (HOFMANN). Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in langen Blättchen. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Cyanursäure. $3C_2N_3H_5O_2 = 2C_3H_3N_3O_3 + 3NH_3$. — Wird beim Kochen mit Baryt in CO_2, NH_3 und Harnstoff zerlegt (FINCKH). — Verbindet sich bei 120° mit Salzsäuregas; wird aber bei 160—170° über Biuret HCl geleitet, so entstehen NH_3, Cyanursäure, Harnstoff, CO_2 und Guanidin (FINCKH). I. $2C_2H_5N_3O_2 = NH_3 + C_3N_3H_3O_3 + CO(NH_2)_2$. II. $C_2H_5N_3O_2 = CO_2 + CH_5N_3$. — Versetzt man eine Biuretlösung mit einigen Tropfen Kupfersulfat und dann mit überschüssigem Aetznatron, so tritt eine charakteristische, zwiebelrothe Färbung ein, die bei viel Kupfersalz tief violett wird (Biuretreaktion). Beziehungen des Biurets zu Dicyandiamidin und Diguanid — s. S. 714.

Verbindungen des Biurets. $Ag_2.C_2H_3N_3O_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von (1 Mol.) Biuret und (2 Mol.) $AgNO_3$ mit Natronlauge (BONNÉ, GOLDENBERG, *B.* 7, 287). — Weifser Niederschlag; zersetzt sich äufserst rasch am Lichte. Hinterlässt beim Erhitzen Cyansilber. Leicht löslich in Salpetersäure und NH_3. — $2C_2H_5N_3O_2.HCl$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über Biuret bei 120° (FINCKH). — Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

Hydroxylbiuret $N(OH)(CO.NH_2)_2$ (?) — s. S. 746.

Triäthylbiuret $C_8H_{17}N_3O_2 = N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cyanuräther mit Baryt. $(CONC_2H_5)_3 + H_2O = C_8H_{17}N_3O_2 + CO_2$ (LIMPRICHT, HABICH, *A.* 109, 104; NENCKI, *B.* 9, 1011). — Dickes Oel. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Isocyansäureäther und Diäthylharnstoff. $N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2 = CO.NC_2H_5 + CO(NH.C_2H_5)_2$.

Trigensäure (Aethylidenbiuret) $C_4H_7N_3O_2 = NH\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Aldehyd. $3CNOH + C_2H_4O = C_4H_7N_3O_2 + CO_2$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 296). — Man lässt das Produkt stehen, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört, dann wird es mit mäfsig starker Salzsäure ausgekocht. — Kleine Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Reagirt schwach sauer. Entwickelt bei der trocknen Destillation Chinolin und dann Cyansäure. — $Ag.C_4H_6N_3O_2$. Pulvriger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

Amylidenbiuret $C_7H_{13}N_3O_2 = C_2H_3N_3O.(CH.C_4H_9)$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Cyansäure (BAEYER, *A.* 114, 164).

Aethenylbiuret $C_4H_5N_3O_2 = NH\left\langle\begin{matrix}CO.N\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$ = Acetoguanamid (S. 409).

Propenbiuret $C_5H_7N_3O_2 = C_2H_3N_3O_2.C_3H_4$ (?). *Bildung.* Aus Akroleïn und Cyansäure (MELMS, *B.* 3, 759). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Carbonyldibiuret $C_5H_8N_6O_5 = (C_2H_4N_3O_2)_2.CO$. *Bildung.* Aus Biuret und viel $CO.Cl_2$ bei 60° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 47). — Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht und unzersetzt löslich in Alkalien und conc. Säuren. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, NH_3, Harnstoff, Cyanursäure und Ammelid. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen CO_2, NH_3, Cyanursäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 140° entstehen Cyanursäure und Salzsäure. $C_5H_8N_6O_5 + COCl_2 = 2C_3N_3H_3O_3 + 2HCl$. — $C_5H_8N_6O_5.3HgO$. *Bildung.* Beim Fällen einer heifsen und verdünnten Lösung von Carbonyldibiuret mit $Hg(NO_3)_2$. — Voluminöses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren.

Thioharnstoff (Sulfoharnstoff) $CH_4N_2S = CS(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Schmelzen von Rhodanammonium. $NH_4.CNS = CS(NH_2)_2$ (REYNOLDS, *A.* 150, 224). — Beim Behandeln von Persulfocyansäure mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure. $C_2H_2N_2S_3 + H_2 = CH_4N_2S + CS_2$ (GLUTZ, *A.* 154, 39). — Beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung von Cyanamid (BAUMANN, *B.* 6, 1375) oder vollständiger bei eintägigem Stehen einer conc. wässrigen Cyanamidlösung mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium. $CN.NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2$ (BAUMANN, *B.* 8, 26). — *Darstellung.* Man schmilzt (rohes) Rhodanammonium in emaillirten *Eisenschalen*, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum auftritt, und eine lebhafte Entwicklung von

NH_3, H_2S und CS_2 erfolgt. Dann kühlt man rasch ab (durch allmähliches Eingießsen von kaltem Wasser) und behandelt die erstarrte Masse mit kaltem, starkem Alkohol, welcher unverändertes Rhodanammonium aufnimmt. Den rückständigen Thioharnstoff krystallisirt man aus heißem Wasser um (CLAUS, *A.* 179, 113).

Dicke, rhombische Krystalle. Ist dem Thioharnstoff viel Rhodanammonium beigemengt, so krystallisirt er in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 172° (CLAUS, *A.* 179, 141); 167° (BLANKENHORN. *J. pr.* [2] 16, 364). Geschmolzener und wieder erstarrter Thioharnstoff zeigt den constanten Schmelzpunkt: 149° (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 141). Spec. Gew. = 1,406 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,450 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). — 1 Thl. löst sich in etwa 11 Thln. kalten Wassers (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 13). Fast unlöslich in kaltem, starkem Alkohol und in Aether. — Geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° wieder in Rhodanammonium über. Dieselbe Reaktion erfolgt sofort beim Uebergießsen von Thioharnstoff mit einer alkoholischen Lösung von Salpetrigäther (CLAUS, *A.* 179, 129). (Charakteristische Reaktion auf Thioharnstoff). Thioharnstoff giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, sofort aber nach dem Behandeln mit Salpetrigäther. (Gewöhnlicher Harnstoff wird in alkoholischer Lösung von salpetriger Säure nicht angegriffen). — Bei mehrstündigem Erhitzen für sich auf 160—170° wird Thioharnstoff in Rhodanammonium zurück verwandelt (VOLHARD). Bei längerem Erhitzen auf 170—180° tritt Spaltung in Rhodanguanidin und thiokohlensaures Ammoniak ein. $5CS(NH_2)_2 = 2CH_5N_3.CHSN + (NH_4)_2.CS_3$. — Beim Erhitzen mit Kali im Rohr auf 100° entstehen CO_2, NH_3, H_2S und Rhodankalium. — Thioharnstoff wird leicht entschwefelt. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort ein Niederschlag von Ag_2S und die Lösung hält Harnstoff. $CS(NH_2)_2 + Ag_2O = CO(NH_2)_2 + Ag_2S$. Quecksilberoxyd, in eine kalte, wässrige Lösung von Thioharnstoff eingetragen, erzeugt Cyanamid. $CS(NH_2)_2 = CN.NH_2 + H_2S$. Ebenso wirken Bleioxyd u. s. w. (vrgl. MULDER, SMIT, *B.* 7, 1634). Findet das Entschwefeln in höherer Temperatur (im Wasserbade) statt, so wird statt des Cyanamids das polymere Dicyandiamid erhalten (HOFMANN, *B.* 2, 605). — Thioharnstoff verbindet sich mit (1 Mol.) Säuren, einigen Metalloxyden, mit Salzen u. s. w. Er bildet ausnehmend leicht Additionsprodukte. Der Wasserstoff der Amidgruppen kann in derselben Weise durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden, wie im gewöhnlichen Harnstoff. — Mit Aldehyden vereinigt sich der Thioharnstoff unter Wasseraustritt. — Verhalten gegen Natriumamalgam: BERNTHSEN, *A.* 192, 55.

Verbindungen mit Säuren $CH_4N_2S.HNO_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte wässrige Lösung von Thioharnstoff mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). — Krystalle (REYNOLDS). — $CH_4N_2S.HCl$. Kann nicht direkt aus Thioharnstoff und Salzsäure dargestellt werden (REYNOLDS; CLAUS). Man erhält die Verbindung nur, wenn man das Zinnchlorürdoppelsalz (erhalten durch Versetzen einer Lösung von Thioharnstoff mit Salzsäure und $SnCl_2$) mit H_2S zerlegt. — Undeutliche Blättchen (GLUTZ). — $CH_4N_2S.HJ$. Tafelförmige Platten (GLUTZ).

Chlorid oder Chlorthioharnstoff $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$ oder CH_3ClN_2S. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine conc. alkoholische Lösung von Thioharnstoff (CLAUS, *A.* 179, 139). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unter Zersetzung und Abscheidung von Schwefel. Unlöslich in Aether.

Bromid oder Bromthioharnstoff $(CH_4N_2S)_2.Br_2$ oder CH_3BrN_2S. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine conc. alkoholische Lösung von (1 Mol.) Thioharnstoff (CLAUS). — Krystalle, von der gleichen Löslichkeit wie die Chlorverbindung. Wird von Natriumamalgam wieder in Thioharnstoff umgewandelt. Wasser bewirkt sofortige Spaltung in Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid (oder Dicyandiamid ?). $(CH_4N_2S)_2Br_2 = CH_4N_2S + CNNH_2 + S + 2HBr$.

Verbindungen mit Metalloxyden (REYNOLDS). — $2CH_4N_2S.3HgO + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer etwas verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit fast neutralem Quecksilbernitrat. — Krystallinisch. Verliert Thioharnstoff beim Waschen mit Wasser. — $2CH_4N_2S.Ag_2O + 4H_2O$. *Darstellung.* Aus Thioharnstoff und $AgNO_3$, in Gegenwart von etwas freier Salpetersäure. — Nadeln. Sehr unbeständig.

Verbindungen mit Salzen: REYNOLDS; MALY, *B.* 9, 172; CLAUS, *B.* 9, 226. — $2CH_4N_2S.ZnCl_2$. Prismen; ziemlich leicht löslich in warmem Wasser (M.). — $2CH_4N_2S.CdSO_4$. Kurze, dicke Prismen (M.). — $2CH_4N_2S.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; äußerst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; — $4CH_4N_2S.HgCl_2$. Leicht lösliche Krystalle (CLAUS). — $CH_4N_2S.HgJ_2$ (M.). — $CH_4N_2S.Hg(CNS)_2$. Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit [illegible] in HgS, Blausäure und Dicyanamid. $CH_4N_2S.Hg(CN)_2 = HgS + 2HCN + CN.NH$[illegible] 598). — $2CH_4N_2S.PbCl_2$. Nadeln (CLAUS, *A.* 179, 132); — $CH_4N_2S.Pb$[illegible] $CH_4N_2S.TlSO_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alko[illegible] TORIUS, *J. pr.* [2] 21, 146). — 2[illegible] [illegible]). — $2(CH_4N_2S).PtCl_2.HCl$

Thioharnstoff und neutraler Platinchloridlösung. — Voluminöser, rother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich leicht im feuchten Zustande (R.). — $(CH_4N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Wurde zufällig erhalten. — Weingelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 143). — $2CH_4N_2S.CuSO_4$. Farblose Nadeln oder Prismen (PRÄTORIUS). — $2CH_4N_2S.AgCl$. Nadeln, löslich in Salzsäure; — $6CH_4N_2S.Ag_2.C_2O_4$ (CLAUS). — $2CH_4N_2S.AuCl$. Monokline Krystalle (R.).

Thioharnstoff und organische Verbindungen. **Thioharnstoff und Methyljodid** $CH_4N_2S.CH_3J = JC(NH_2)_2.SCH_3$ (?). *Bildung.* Thioharnstoff und Jodmethyl verbinden sich bei längerem Stehen in der Kälte leicht und vollständig (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11, 493). — Prismen. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Silberoxyd AgJ und einen stark basischen Körper $[CH_4N_2S.CH_3(OH)]$(?). Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte ein und scheidet eine flockige Substanz ab, die beim Erhitzen HgJ_2 und Methylsulfid ausgiebt. Gleichzeitig entsteht Cyanamid, resp. Dicyandiamid. — $(CH_4N_2S.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Krystalle.

Thioharnstoff und Aethylbromid $CH_4N_2S.C_2H_5Br$. *Bildung.* Aus Thioharnstoff, Bromäthyl und Alkohol bei 100° (CLAUS, *A.* 179, 145). — Hexagonale Täfelchen. Entwickelt schon bei 100° schwefelhaltige Produkte.

Thioharnstoff und Aethyljodid $CH_4N_2S.C_2H_5J$ (CLAUS, *B.* 8, 41; BERNTHSEN, KLINGER). Undeutliche Krystalle. Aeufserst unbeständig. Giebt mit Ag_2O einen stark basischen Körper. Quecksilberoxyd erzeugt eine Verbindung von Jodquecksilber mit Schwefeläthyl und daneben Cyanamid. — $(CH_4N_2S.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rhombische Tafeln.

$2CH_4N_2S.C_2H_5J$. Nadeln. Viel beständiger als die Verbindung $CH_4N_2S.C_2H_5J$. Lässt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiren. Zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit Wasser, aber sofort durch kochende Kalilauge, unter Abgabe übelriechender Schwefelkörper (CLAUS, *B.* 8, 41).

Thioharnstoff und **Benzylchlorid** — s. Benzylalkohol.

Thioharnstoff und **Acetylchlorid** $CH_4N_2S.C_2H_3OCl$. *Bildung.* Wird aus den Componenten bei 40° gebildet (CLAUS, *B.* 8, 42). — Krystalle. Löst sich unzersetzt in kaltem Alkohol; beim Kochen damit tritt Zerlegung ein, ohne dass Acetylthioharnstoff gebildet wird.

Chloressigsäure verbindet sich direkt mit Thioharnstoff zu salzsaurem Thiohydantoïn (s. d.);

Trichloressigsäure und Thioharnstoff: CLAUS, *B.* 9, 228.

Oxalester und **Thioharnstoff** $C_6H_{18}N_4S_2O_4 = 2(CH_4N_2S).C_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beide Körper verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort (NENCKI, *B.* 7, 780). — Monokline Krystalle. Wird durch kochendes Wasser rasch in die Componenten zerlegt. Ammoniak fällt Oxamid aus. Schmilzt, unter Zerfallen in seine Bestandtheile, bei 150°.

Alkylderivate des Thioharnstoffes. **Methylthioharnstoff** $C_2H_6N_2S = NH_2.CS.NH(CH_3)$. Das Jodwasserstoffsalz $C_2H_6N_2S.HJ$ bildet grofse Blätter; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter 100° und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von AgJ und der Silberverbindung des Methylthioharnstoffes. Mit Silberoxyd entstehen AgJ und Methylcyanamid (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11, 493). Isomer mit dem Additionsprodukt von CH_3J an Thioharnstoff.

Aethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl und alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 1, 27). — Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. Schmelzp.: 106° (HOFMANN, *B.* 2, 602). Wird in wässriger oder alkoholischer Lösung durch PbO und HgO leicht entschwefelt; es bilden sich Triäthylmelamin $[CN.NH(C_2H_5)]_3$ und Schwefelmetalle (HOFMANN, *B.* 2, 602).

Diäthylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CS(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl und Aethylamin; beim Erhitzen des Aethylthiocarbaminsäuresalzes $NH.C_2H_5.CS_2.N(C_2H_5)H_3$ mit Alkohol im Rohr auf 110—120°. $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 = CS(NH.C_2H_5)_2 + H_2S$ (HOFMANN, *B.* 1, 26). — Krystalle. Schmelzp.: 77°. Zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in Aethylamin und Aethylsenföl. — Jod wirkt auf eine heifse alkoholische Lösung des Thioharnstoffes ein und scheidet Schwefel ab, erzeugt aber kein Aethylsenföl (RUDNEW, *Ж.* 10, 191). — Geht beim Behandeln mit HgO in Diäthylharnstoff $CO(NH.C_2H_5)_2$ über. Erfolgt die Einwirkung von HgO in Gegenwart von Aethylamin, so entsteht Triäthylguanidin (HOFMANN, *B.* 2, 601).

Methyläthylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = NH(CH_3).CS.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Methylamin und Aethylsenföl (HOFMANN, *B.* 1, 27). — Krystallinisch. Schmelzp.: 54°.

Butylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = NH(C_4H_9).CS.NH_2$.

1) Mit normalem Butyl. Krystalle. Schmelzp.: 79° (HOFMANN, *B.* 7, 512).

2) Mit Isobutyl. Krystalle. Schmelzp.: 93,5° (HOFMANN, *B.* 7, 511).

3) Mit sekundärem Butyl. Krystalle. Schmelzp.: 133° (HOFMANN, *B.* 7, 513).

4) Mit tertiärem Butyl. Grofse, glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 165° (RUDNEW, *Ж.* 11, 179).

Dibutylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = CS[NH.C(CH_3)_3]_2$. *Bildung.* Aus Trimethylcarbinamin und Butylharnstoff (mit tertiärem Butyl); beim Erhitzen des Salzes $NH(C_4H_9).CS_2N(C_4H_9)H_3$ (aus Trimethylcarbinamin und CS_2) mit Alkohol (RUDNEW, *Ж.* 11, 180). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 162°.

Isoamylthioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = NH(C_5H_{11})CS.NH_2$. Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1874, 798).

Oktylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = NH(C_8H_{17}).CS.NH_2$. Mit sekundärem Oktyl (aus Ricinusöl-Oktylalkohol). — Blättchen. Schmelzp.: 112,5°. In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Allylthioharnstoff (Thiosinamin) $C_4H_8N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Allylsenföl mit wässrigem Ammoniak (DUMAS, PELOUZE, *A.* 10, 326). — Monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 599; BERTHELOT, LUCA, *J.* 1855, 656); rhombische Krystalle (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 586; MÜLLER, *A.* 52, 9). Schmelzp.: 74°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren, Salzen, Haloïden, Cyan, Jodäthyl u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit HgO oder mit PbO, in H_2S und Allylcyanamid (Sinamin). — $C_4H_8N_2S.2HCl$ (?). Trocknes Thiosinamin absorbirt fast 2 Mol. Salzsäuregas (WILL, *A.* 52, 11). — $C_4H_8N_2S.2HgCl_2$. Käsiger Niederschlag, löslich in Essigsäure (WILL). — $(C_4H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag (WILL). — $C_4H_8N_2S.AgNO_3$. Weifser Niederschlag, scheidet beim Kochen mit Wasser Ag_2S ab (LOEWIG, WEIDMANN, *Berz. Jahresb.* 21, 360).

Bromid $C_4H_8N_2S.Br_2 = NH_2.CS.NH.(CH_2.CHBr.CH_2Br)$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, *Z.* 1867, 42). — Gelbliche, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Wasser und Alkohol. Tauscht mit AgCl nur ein Atom Brom gegen Chlor aus; durch Ag_2O werden aber beide Bromatome entzogen. — $(C_4H_8N_2S.Br_2)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen, orangeglänzenden Schuppen bestehend.

Oxybromid $C_4H_8N_2S.Br(OH)$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und feuchten Silberoxyd (MALY, *Z.* 1867, 44). — Reagirt stark alkalisch. Giebt mit HCl das Chlorobromid.

Chlorobromid $C_4H_8N_2S.BrCl$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und feuchtem Chlorsilber (MALY). — Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. In Wasser äufserst leicht löslich. — $(C_4H_8N_2S.BrCl)_2.PtCl_4$. Orangeglänzende Blättchen, kaum löslich in heifsem Alklohol. — $C_4H_8N_2S.BrCl.AuBr_3$. Dunkelpurpurrother, krystallinischer Niederschlag. Wird beim Vermischen des Dibromids mit $AuCl_3$ erhalten.

Jodid $C_4H_8N_2S.J_2$. Fast farblose Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 90°. Löslich in Wasser und Alkohol (MALY, *Z.* 1869, 258).

Chlorojodid $C_4H_8N_2S.ClJ$. *Bildung.* Aus dem Jodür und AgCl (MALY). — Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanid $C_4H_8N_2S(CN)_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, *Z.* 1869, 259). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Oxalylthiosinamin.

Jodocyanürcyansilber $C_4H_8N_2S.JCN + AgCN$. *Bildung.* Aus dem Jodid und Cyansilber (MALY). — Weifsgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Ammoniak.

Oxalylthiosinamin $C_6H_6N_2SO_2 = CS\left\langle\begin{matrix}NH——CO\\N(C_3H_5).CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Cyanürs mit verdünnter Schwefelsäure. $C_4H_8N_2S(CN)_2 + 2H_2O + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + C_6H_6N_2SO_2$ (MALY, *Z.* 1869, 260). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 89—90°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Oxalsäure und Thiosinamin. $C_6H_6N_2SO_2 + 2H_2O = C_2H_2O_4 + C_4H_8N_2S$. — Giebt beim Erwärmen mit Silberlösung zunächst Ag_2S und einen Niederschlag, bestehend aus der Silberverbindung von Allyloxalylharnstoff $C_6H_6N_2O_3$. Wendet man aber überschüssiges Silbernitrat an, so entstehen Ag_2S, Silberoxalat und Allylharnstoff $NH_2.CO.NH(C_3H_5)$.

Thiosinaminjodäthyl $C_4H_8N_2S.C_2H_5J$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Thiosinamin mit Jodäthyl (WELTZIEN, *A.* 94, 103; MALY, *Z.* 1869, 259). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 72° (M.). In jedem Verhältniss in Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das entsprechende Chlorid $C_4H_8N_2S.C_2H_5Cl$ ist ein Syrup, das Platindoppelsalz gelb, undeutlich krystallinisch, leicht löslich (W.).

Thiosinaminjodisoamyl $C_4H_8N_2S.C_5H_{11}J$. Große, zerfließliche Krystalle (M.).

Aethylallylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Aethylamin (HINTERBERGER, *A.* 83, 346). — Syrupartig. Zerfällt beim Erwärmen mit $Pb(OH)_2$ in H_2S und Aethylallylcyanamid. — $(C_6H_{12}N_2S.HCl)_2,PtCl_4$. Große hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorallylthioharnstoff $C_4H_7ClN_2S = NH(C_3H_4Cl).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Chlorallylsenföl $C_3H_4Cl.NCS$ und NH_3 (HENRY, *B.* 5, 188). — Krystalle. Schmelzp.: 90—91°.

Bromallylthioharnstoff $C_4H_7BrN_2S = NH(C_3H_4Br).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Bromallylsenföl und NH_3 (HENRY, *B.* 5, 188). — Schmelzp.: 110—111°.

Crotonylthioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = NH(C_4H_7)CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Crotonylsenföl und NH_3 (HOFMANN, *B.* 7, 516). — Krystalle. Schmelzp.: 85°.

Angelylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH(C_5H_9).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Angelylsenföl und NH_3 bei 100° (HOFMANN, *B.* 8, 106; 12, 991). — Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Aethylenthioharnstoff $C_3H_6N_2S = CS\langle{NH \atop NH}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Verbindung von Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff mit Wasser. $C_2H_4(NH_2)_2 + CS_2 = CS(NH)_2.C_2H_4 + H_2S$; beim Schmelzen von Rhodanwasserstoffäthylendiamin: $C_2H_4(NH_2)_2(CNSH)_2 = CSN_2H_2(C_2H_4) + NH_4.CNS$ (HOFMANN, *B.* 5, 242). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Schmeckt äußerst bitter. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $2C_3H_6N_2S.3HgCl_2$. — $2C_3H_6N_2S.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag; — $(C_3H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schwerlösliche Nadeln.

Thioharnstoff und Aldehyde. **Aethylidenthioharnstoff** $C_3H_6N_2S = CS(NH)_2.(CH.CH_3)$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Thioharnstoff bei 100° (REYNOLDS, *Z.* 1871, 325). — Körner. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Aldehyd, Thioharnstoff und etwas Rhodanammonium.

Diäthylidenthioharnstoffammoniak $C_5H_{11}N_3S = CS.N_2(C_2H_4)_2.NH_3$. *Bildung.* Beim Kochen ziemlich conc. wässriger Lösungen von Thioharnstoff und Aldehydammoniak. $CH_4N_2S + 2C_2H_4O.NH_3 = C_5H_{11}N_3S + NH_3 + 2H_2O$ (NENCKI, *B.* 7, 162). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schmeckt intensiv bitter. Wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Aldehyd, NH_3 und Thioharnstoff.

Oenanthodithioureïd $C_9H_{20}N_4S_2 = (NH_2.CS.NH)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff und Oenanthol mit einem Tropfen Salzsäure (SCHIFF, *B.* 11, 833). — Zerfällt mit Salzsäure in Salmiak und Oenanthylensenföl $(N.CS)_2.C_7H_{14}$.

Säurederivate des Thioharnstoffes. **Acetylthioharnstoff** $C_3H_6N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NENCKI, *B.* 6, 599); beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und absolutem Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 147). — Prismen. Schmelzp.: 165° (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 905). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger in kaltem und in Aether. — Die wässrige Lösung giebt beim Erwärmen mit $HgCy_2$ einen Niederschlag von HgS und hält Acetylharnstoff. $CS.N_2H_3(C_2H_3O) + H_2O = H_2S + CO.N_2H_3(C_2H_3O)$ (NENCKI, LEPPERT). — $C_3H_6N_2SO.2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch, in Wasser schwer löslich. — $2C_3H_6N_2SO.CuSO_4$ (PRÄTORIUS).

Trocknes Ammoniak in eine Lösung von Rhodanacetyl $C_2H_3O(SCN)$ in absolutem Aether scheidet nach MIQUEL (*Bl.* 25, 104) ein Oel ab, das sich nicht in Aether und CS_2 löst, von Wasser aber rasch zersetzt wird. Es hat die Zusammensetzung des Acetylthioharnstoffes.

Glykolylthioharnstoff (Thiohydantoïn) $C_3H_4N_2SO = CS\langle{NH.CH_2 \atop NH.CO}$ (oder $= NH{:}C\langle{S-CH_2 \atop NH.CO}$ LIEBERMANN, LANGE, *B.* 12, 1593). *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure. $CH_2Cl.CO_2H + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2(C_2H_2O).HCl$ (VOLHARD, *A.* 166, 383; MALY, *A.* 168, 133). Beim Erhitzen von Chloracetamid mit Thioharnstoff. $NH_2.C_2H_2ClO + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2.C_2H_2O + NH_4Cl$ (MULDER, *B.* 8, 1264; MALY, *B.* 10, 1853). — Beim Verdunsten von Thioglykolsäure mit wässriger Cyanamidlösung. $CN.NH_2 + SH.CH_2.CO_2H = C_3H_4N_2SO + H_2O$ (ANDREASCH, *B.* 13, 1422). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemisch von Chloressigsäure und Thioharnstoff mit Alkohol (CLAESSON, *B.* 10, 1352). Das freie Thiohydantoïn wird aus der salzsauren Verbindung durch Zusatz von Alkalien abgeschieden.

Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — Zersetzt sich gegen 200°. — Chlor, in mit Wasser angerührtes Thiohydantoïn eingeleitet, bewirkt totale Zerlegung und Bildung von Essigsäure, Harnstoff, H_2SO_4 und HCl (CLAUS, *B.* 10, 825). Leitet man Chlor durch eine stark gekühlte Lösung von Thiohydantoïn in sehr verdünnter Salzsäure, so werden krystallinische Flocken $C_3H_4N_2SO_2 + H_2O = CS\langle{NH.CH(OH) \atop NH.CO}$ gefällt. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, lösen sich aber in Alkalien unter Zersetzung (KRAMPS, *B.* 13, 788). — Brom erzeugt Dibromthiohydantoïn. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° werden Glycinamid und Rhodanammonium gebildet. $CSN_2H_2(C_2H_2O) + 2NH_3 = NH_2.CH_2.CO.NH_2 + NH_4CNS$ (CLAUS). — Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Thioglykolsäure und Dicyandiamid. $CS.N_2H_2(C_2H_2O) + H_2O = CH_2(SH).CO_2H + CN.NH_2$ (ANDREASCH, *B.* 12, 1385). — Wird beim Kochen mit Wasser und PbO oder HgO nicht entschwefelt. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Senfölessigsäure $CS.NCH_2.CO_2H$. — Beim Erhitzen mit Bromäthyl und Alkohol auf 140° entsteht Senfölessigsäureester. $C_3H_4N_2SO + 2C_2H_5(OH) + C_2H_5Br = CS.NCH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2O + NH_4Br$ (CLAUS). — Liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl Carbamidosulfonessigsäure (S. 770). — Verbindet sich leicht mit Säuren und Salzen.

$C_3H_4N_2OS.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmilzt nicht unzersetzt (V.; M.). — $(C_3H_4N_2OS.HCl)_2.PtCl_4$. Spießige Blättchen (VOLHARD). — $C_3H_2N_2OS.Ag_2$ (ANDREASCH, *B.* 12, 972).

Dibromthiohydantoïn $C_3H_2Br_2N_2SO = CS\langle{NH.CBr_2 \atop NH.CO}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine salzsaure Lösung von Thiohydantoïn (MULDER, *B.* 8, 1263; KRAMPS, *B.* 13, 789). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Zersetzt sich bei 130—140°, ohne zu schmelzen.

Nitrosothiohydantoïn $C_3H_3N_3SO_2 = CS\langle{NH \atop N(NO)}\rangle C_2H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser übergossenes Thiohydantoïn (MALY, *B.* 12, 967). — Gelblichweißes, schweres Pulver. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bildet mit Alkalien und alkalischen Erden rothe und gelbe (basenreichere) Additionsprodukte, aus denen bisher keine Nitrosohydantoïnsäure isolirt werden konnte. — Die Lösung von Nitrosothiohydantoïn in wenig Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkelschwarzbraun. — Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in Nitrosothioglykolsäure und Cyanamid, resp. Dicyandiamid. — $C_3H_3N_3SO_2.Ba(OH)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrosothiohydantoïn mit $BaCl_2$. — Gelbe Blätter, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt an Säuren und auch beim Kochen mit Wasser einen Theil des Baryts ab und geht in eine baryumärmere rothe Verbindung über. — $C_3H_2N_3SO_2.Ag + Ag_2O$. Dunkelbraunrother, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Thiohydantoïn und Harnstoff $C_4H_8N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CH_4N_2O.HCl$. *Bildung.* Durch Auflösen von Chloracetylharnstoff $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$ und Thioharnstoff in Alkohol bei 60—70° (KRAMPS, *B.* 13, 790). — Flockig. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Auflösen in Wasser in Thiohydantoïn und Harnstoff.

Thiohydantoïn u. Dimethylharnstoff $C_6H_{12}N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CO(NH.CH_3)_2.HCl$. *Bildung.* Durch Auflösen von Thioharnstoff und Chloracetyldimethylharnstoff $NH(CH_3).CO.N(CH_3)(C_2H_2ClO)$ in Alkohol bei 70—80° (KRAMPS). — Krystalle. Wird von Wasser in salzsaures Thiohydantoïn und Dimethylharnstoff zerlegt.

Thiohydantoïnsäure $C_3H_6N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man erhitzt äquivalente Mengen chloressigsaures Natrium (in wässriger Lösung) und Thioharnstoff. $ClCH_2.CO_2Na + CS(NH_2)_2 = NaCl + NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H$ (MALY, *A.* 189, 380). — Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Reagirt neutral. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. Schon bei längerer Berührung mit kalter Natronlauge oder beim Erwärmen mit Soda oder Salzsäure geht die Thiohydantoïnsäure in Thiohydantoïn über. Umgekehrt entsteht, zuweilen beim Umkrystallisiren von Thiohydantoïn, etwas Thiohydantoïnsäure.

Thiosuccinursäure $C_5H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.C_4H_4O_2(OH)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Thioharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° (PIKE, *B.* 6, 1105). — Gelbliches Pulver, aus Krystallschüppchen bestehend. Schmelzp.: 210,5—211°. Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2; schwer löslich in Wasser und Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Thioharnstoff und Bernsteinsäure.

Sulfouramidobarbitursäure $C_5H_6N_4SO_3$ = $NH_2.CS.NH.CH\langle{CO.NH \atop CO.NH}\rangle CO$. *Bildung*. Beim Versetzen von Monobrombarbitursäure mit Thioharnstoff. $C_4H_3BrN_2O_3 + CH_4N_2S = C_5H_6N_4SO_3 + HBr$; aus Dialursäurechlorid und Thioharnstoff (MULDER, *B.* 12, 2309). — Sehr feine Nadeln. Unlöslich in warmem Wasser, sehr schwer löslich in kochender, starker Salzsäure, leicht löslich in Vitriolöl. Entwickelt bei 250° Schwefelwasserstoff. Beim Kochen mit Wasser und HgO wird kein Schwefelquecksilber gebildet.

Sulfopseudoharnsäure $C_5H_6N_4SO_3$ (identisch mit Sulfouramidobarbitursäure?) *Bildung*. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Alloxan und Thioharnstoff mit alkoholischer schwefliger Säure im Rohr auf 100° (NENCKI, *B.* 4, 722). $C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2S - O = C_5H_6N_4SO_3$. — Das Produkt wird durch conc. Ammoniak vom Uramil befreit, dann in Natronlauge gelöst und mit NH_4Cl gefällt und endlich aus sehr conc. Bromwasserstoffsäure krystallisirt. — Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, löslich in HBr, sehr leicht in festen Alkalien. Lässt sich nicht entschwefeln. — Geht beim Erwärmen mit Natron in Sulfodialursäure über. — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 160° entsteht Urosulfinsäure.

Sulfodialursäure $C_4H_4N_2SO_3 + 1^1/_2H_2O$ (?). *Darstellung*. Man kocht (rohe) Sulfopseudoharnsäure mit Natronlauge und fällt durch Einleiten von CO_2 sulfodialursaures Alkali (NENCKI, *B.* 4, 723). — Seideglänzende, mikroskopische Tafeln. Entwickelt beim Erwärmen mit HCl Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen mit Salpetersäure entsteht Nitrosobarbitursäure. — Das Silbersalz ist ein dunkelvioletter, amorpher Niederschlag. Wird es mit Wasser gekocht, so bilden sich Ag_2S und Hydurilsäure.

Urosulfinsäure $C_5H_4N_4SO_2$. *Bildung*. Beim Erhitzen von 1 Thle. Sulfopseudoharnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 150—160° (NENCKI, *B.* 4, 724). Das Reaktionsprodukt wird mit NH_3 behandelt, die ammoniakalische Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen, mit verdünnter Kalilauge gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Kaliumsalz (NENCKI, *B.* 5, 45). — Krystallisirt aus heißer Salzsäure, bei raschem Erkalten, in Kugeln. Leicht löslich in Alkalien, schwieriger in heißer Salzsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert. Konnte bis jetzt nicht entschwefelt werden. Wird durch Natriumamalgam in eine neue, schwefelhaltige Säure übergeführt. — Schwache, einbasische Säure. Aus den Alkalisalzen wird durch CO_2 die freie Säure gefällt. — Das Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Mit NH_3 und $AgNO_3$ entsteht ein gelatinöser Niederschlag.

Citrakonthiocarbaminsäure $C_6H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.CO.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung*. Durch Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Thioharnstoff auf 130° (PIKE, *B.* 6, 1106). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 222—223°.

Thioallophansäureester $C_4H_8N_2SO_2$. 1. $NH_2.CO.NH.CO.SC_2H_5$. *Bildung*. Bei längerem Erhitzen von Thiochlorameisenester $ClCO.SC_2H_5$ (aus $COCl_2$ und C_2H_5SH) mit Harnstoff auf 80—90° (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 477). — Krystallpulver oder perlmutterglänzende Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Mercaptan und Biuret. Wird von Baryt in Mercaptan und Allophansäure zerlegt. Mit Anilin entstehen Mercaptan und Diphenylbiuret.

2. **Isothioallophansäureester** $C_4H_8N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung*. Aus Aethyloxalsäurechlorid und Thioharnstoff, welche sehr lebhaft auf einander einwirken. $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + CS(NH_2)_2 = C_4H_7N_2SO_2 + CO + HCl$ (PEITZSCH, *B.* 7, 896). — Rhombische Prismen (aus Alkohol).

Dithioallophansäureester $C_4H_8N_2S_2O = NH_2.CS.NH.CO.SC_2H_5$. Beim Behandeln von Rhodankalium mit Alkohol und Salzsäure. $2CNSK + C_2H_6O + 2HCl = C_4H_8N_2S_2O + KCl$. — Bei überschüssiger Salzsäure entsteht Xanthogenamid $C_3H_6O.CS.NH_2$, neben wenig Thiouretan $NH_2.CO.SC_2H_5$ (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358). — *Darstellung*. Man versetzt allmählich eine heiße, concentrirte, alkoholische Rhodankaliumlösung mit conc. HCl, so dass noch etwas KCNS unzersetzt bleibt. Das Filtrat vom KCl verdunstet man auf etwa $^1/_6$ und wäscht die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit Wasser, presst sie ab und krystallisirt sie aus Aetheralkohol um.

Perlmutterglänzende, prismatische Kryställchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—175°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Aether, leichter in siedendem Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° in CO_2, COS, $NH_4.CNS$, Schwefel u. s. w. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstehen Alkohol und Thioharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = C_2H_6O + 2CS(NH_2)_2$. In der Kälte wirkt alkoholisches Ammoniak langsam ein und erzeugt Harnstoff, Thioharnstoff und

Mercaptan. $C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + CS(NH_2)_2 + C_2H_5(SH)$. — Barythydrat bewirkt in der Kälte Spaltung in Mercaptan, CO_2 und Thioharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + Ba(OH)_2 = C_2H_5(SH) + BaCO_3 + CS(NH_2)_2$. — Beim Kochen mit Anilin entstehen Mercaptan, Thioharnstoff und Diphenylharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + 2C_6H_5(NH_2) = C_2H_5(SH) + CS(NH_2)_2 + CO(NH.C_6H_5)_2$.

Thiodicyandiamidin $NH_2.CS.NH.C(NH_2)NH$. S. S. 713.

Gemischter Triäthylallylharnstoff $C_{10}H_{20}NPS = P(C_2H_5)_3.CS.N(C_2H_5)(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Triäthylphosphin, in Gegenwart von Aether (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 47). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Zerfällt beim Erhitzen in Triäthylphosphinsulfid und Isocyanallyl. $CS.NP(C_2H_5)_3(C_3H_5) = P(C_2H_5)_3S + C_3H_5.NC$ (HOFMANN, *B.* 3, 766). — $(C_{10}H_{20}NPS.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, schuppiger Niederschlag, schmilzt in siedendem Wasser zu einem gelben Oele.

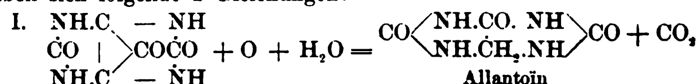
Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$ =
```
NH.C   — NH
CO  | >CO CO
NH.C   — NH
```
Vorkommen. Im Harn des Menschen (täglich etwa 1/2 Gramm), in Harnsteinen (frei und an Ammoniak gebunden), im Harn der Löwen, Tiger . . . , der Hunde (bei Fleischnahrung), der Schildkröten (SCHIFF, *A.* 111, 368); — im Harne der Vögel (Tauben), daher auch im Guano. Im Blute des Menschen (bei Gicht . . .) (GARROD, *J.* 1848, 529); im Fleische des Aligators (LIEBIG, *A.* 70, 343); in den Ochsenlungen (CLOËTTA, *A.* 99, 289) . . . Der Schlangenharn besteht wesentlich aus saurem harnsaurem Ammoniak, ebenso der Vogelharn; harnsaures Natrium findet sich in den Gelenkconcretionen der Gichtbrüchigen. — *Bildung.* Amidosäuren, (Glycin, Leucin, Asparaginsäure), in den Organismus von Hühnern eingeführt, gehen in den Harn als Harnsäure über (KNIERIM, *B.* 10, 1930); ebenso verhält sich Harnstoff (JAFFÉ, MEYER, *B.* 10, 1930). — *Darstellung.* Man kocht 5 Thle. Borax mit 560 Thln. Wasser und 56 Thln. Taubenexcrementen (in 2 Beuteln befindlich) und setzt der kochenden Lösung 4 Thle. Salmiak hinzu. Der nach 12 stündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wird wieder in Borax gelöst und die Lösung in ein Gemisch von 1 Thle. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser gegossen. Ausbeute 1/8 % (ARPPE, *A.* 87, 237). — Man kocht Schlangenexkremente so lange mit Natronlauge, als noch Ammoniak entweicht, und giefst die filtrirte Lösung in verd. Salzsäure. Oder man leitet in die filtrirte, alkalische Lösung CO_2 ein und kocht den Niederschlag mit verd. Salzsäure. Oder die alkalische Lösung wird mit NH_4Cl gefällt und der Niederschlag mit verd. Salzsäure gekocht.

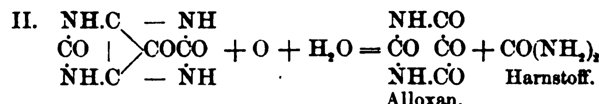
Guano wird zunächst mit verd. Salzsäure macerirt, um Phosphate u. s. w. zu lösen, dann kocht man den Rückstand mit Natronlauge und verfährt wie oben. Oder man kann den mit verd. Salzsäure erschöpften Guano in conc. Schwefelsäure lösen und die Lösung mit Wasser fällen. — Ist die Harnsäure stark gefärbt, so versetzt man ihre Lösung in kochender Natronlauge mit kleinen Mengen Kaliummanganat und fällt endlich die filtrirte Lösung mit Salzsäure (GOESSMANN, *A.* 99, 374). — Oder man löst die Harnsäure in nicht zu viel Kalilauge, setzt (5% vom Gewicht der Harnsäure) Kaliumdichromat hinzu, kocht kurze Zeit, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt mit Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat fällt man mit HCl und kocht die gefällte Harnsäure wiederholt mit starker Salzsäure (GIBBS, *Z.* 1869, 729).

Glänzendes Krystallpulver aus feinen Schuppen bestehend. Scheidet sich beim langsamen Krystallisiren (aus Harn) in kleinen Tafeln aus. Spec. Gew. = 1,855—1,893 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 14000—15000 Thln. Wasser von 20° und in 1800—1900 Thln. siedenden Wassers (BENSCH, *A.* 54, 191); unlöslich in Alkohol. Löst sich ziemlich reichlich in Glycerin, in heifser Natriumacetatlösung oder in Natriumphosphat. Sehr auffallend ist die Löslichkeit der Harnsäure in Lithiumcarbonat. 1 Thl. Li_2CO_3 gelöst in 90 Thln. siedenden Wassers, nimmt 4 Thle. Harnsäure auf (LIPOWITZ, *A.* 38, 348). (Anwendung des Lithiumcarbonats in der Medicin zum Lösen von Harnsäureausscheidungen). Harnsäure löst sich unzersetzt in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt.

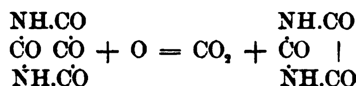
Bei der trocknen Destillation liefert die Harnsäure, ohne zu schmelzen, NH_3, HCN, Harnstoff und Cyanursäure (WÖHLER, *P.* 15, 529 u. 626). — Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen KCy, KCyO, K_2CO_3 und Kaliumoxalat. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen CO_2 und saures harnsaures Ammoniak; bei 180° wird Mykomelinsäure gebildet. — Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser in Dialursäure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3). $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2O_4 + CO(NH_2)_2$ (?) (MAGNIER, *Bl.* 23, 483). — Beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 160—170° werden CO_2, NH_3 und Glycin gebildet. $C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 3CO_2 + 3NH_3$ (STRECKER, *Z.* 1868, 215). — Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ und Sarkin $C_5H_4N_4O$. — Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen Glycin, Pseudoxanthin und Hydu-

rilsäure. — Oxydationsmittel spalten die Harnsäure in zwei Richtungen. Entweder bleibt das Diureïd intakt, oder es löst sich ein Mol. Harnstoff ab, und man erhält Mesoxalyl- resp. Oxalylharnstoff. Unter Zugrundelegung der FITTIG'schen Harnsäureformel (*B.* 11, 1792) ergeben sich folgende 2 Gleichungen:





Es ist sehr bemerkenswerth, dass bei allen Oxydationen entweder die erste oder die zweite Reaktion stattfindet, d. h. es bildet sich entweder Alloxan oder Allantoïn. Niemals treten diese beiden Körper gleichzeitig auf. Werden bei einer Oxydation andere Körper gebildet, so sind dieselben entstanden durch Zersetzung von zunächst gebildetem Allantoïn oder Alloxan. So wird Harnsäure von Salpetersäure in der Kälte zu Alloxan oxydirt, in der Wärme entsteht aber Parabansäure:



Die Bildung von Allantoïn erfolgt beim Kochen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd, mit Wasser und Braunstein, mit Kalilauge und rothem Blutlaugensalz, beim Behandeln mit Ozon und mit Chamäleonlösung. Alloxan erhält man bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Braunstein mit Schwefelsäure auf Harnsäure. Abweichende Oxydationen erfolgen nur durch salpetrige Säure, wobei Urinilsäure und Stryphninsäure entstehen, und durch Kalilauge bei Luftzutritt, wobei Uroxansäure und Oxonsäure gebildet werden. — Mit wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Harnsäure genau 1 At. Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse, Phytochem. Untersuch., Lpzg.* 1880, S. 104). Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre Salze sind meist schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden von CO_2 zerlegt unter Bildung von sauren Salzen.

Reaktionen auf Harnsäure. Man übergießt Harnsäure mit etwas Salpetersäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne. Es hinterbleibt ein röthlicher Rückstand, der auf Zusatz von verdünntem Ammoniak (oder Ammoniumcarbonat) purpurroth wird. Ein weiterer Zusatz von Aetzkali (oder K_2CO_3) bewirkt eine violette Färbung. (Murexidprobe.) Man löst Harnsäure in einem Tropfen Sodalösung, und bringt diese Lösung auf Filtrirpapier, das man vorher mit einem Tropfen Silbernitratlösung benetzt hat. — Es entsteht sofort ein dunkelbrauner Fleck von metallischem Silber (mit $^1/_{500}$ mg entsteht noch ein gelber Fleck) (SCHIFF, *A.* 109, 67). — Beim Kochen von Harnsäure mit FEHLING'scher Lösung wird Cu_2O gefällt, während gleichzeitig Allantoïn entsteht.

Quantitative Bestimmung im Harn. 200 ccm Harn werden mit 10 ccm einer conc. Sodalösung versetzt, nach 1 Stunde 20 ccm conc. Salmiaklösung hinzugefügt und nach 48stündigem Stehen an einem kühlem Orte der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und 2—3 mal gewaschen. Das Filter übergießt man wiederholt mit verd. Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,123 und 10 Thle. Wasser), bis dem Niederschlag alles Ammoniak entzogen ist. Die Filtrate bleiben 6 Stunden stehen, dann wird die daraus ausgeschiedene Harnsäure auf dasselbe Filter gebracht, der Niederschlag 2 mal mit Wasser, dann völlig mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Dem Niederschlag ist 0,030 g hinzu zu addiren (SALKOWSKI, *Fr.* 16, 373: vgl. FOKKER, *Fr.* 14, 206).

Harnsaure Salze: BENSCH, *A.* 54, 189; ALLAN, BENSCH, *A.* 65, 181.

Verbindungen mit Schwefelsäure. $C_5H_4N_4O_3.4H_2SO_4$. *Bildung.* Beim Sättigen von Vitriolöl bei 100° mit Harnsäure (FRITZSCHE. *A.* 28, 332). — Nach LÖWE (*Z.* 1866, 249) sind die auf diese Weise erhaltenen großen Krystalle $C_5H_4N_4O_3.2H_2SO_4$. Sie schmelzen bei 60—70°, ziehen an der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfallen zuletzt in ihre Bestandtheile. — Durch Lösen der Verbindung $C_5H_4N_4O_3.2H_2SO_4$ in Vitriolöl bei 100° und langsames Erkalten erhielt DESSAIGNES (*J.* 1854, 469) Krystalle $C_5H_4N_4O_3.3H_2SO_4$.

Salze. — Ein neutrales Ammoniaksalz lässt sich nicht darstellen (A., B.). — $NH_4.C_5H_3N_4O_3$. *Vorkommen.* In einigen menschlichen Harnsteinen; Hauptmasse des Schlangen- und Vogelharns. — *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit Ammoniak (B.). — Mikroskopische Nadeln.

1 Thl. löst sich in 1608 Thln. Wasser von 15° (B.). Verliert bei längerem Kochen mit Wasser alles Ammoniak. — $3NH_3.2C_5H_4N_4O_3$. *Bildung.* Scheidet sich aus der heifsgesättigten Lösung der Harnsäure in ammoniakalischem Wasser, beim Stehen, als amorphes Pulver ab (MALY, *J.* 1863, 621); — $4NH_3.3C_5H_4N_4O_3$. Wird aus einer ammoniakalischen, 50° warmen Lösung von Harnsäure durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt (MALY).

Glycin und harnsaures Ammoniak $C_7H_{12}N_6O_5 = C_2H_3(NH_2)O_2.NH_4.C_5H_3N_4O_3$. Lange Nadeln (HORSFORD, *A.* 60, 38). — $Li.C_5H_3N_4O_3$. Körner. 1 Thl. Salz löst sich in 367,8 Thln. Wasser von 20°; in 115,8 Thln. bei 39° und in 39 Thln. kochenden Wassers (SCHILLING, *A.* 122, 241). — Ein neutrales Salz existirt nicht (SCHILLING). — $Na_2.C_5H_2N_4O_3 + H_2O$. Warzen (B.). Löst sich in 62 Thln. Wasser, dabei aber zum Theil in saures Salz übergehend (A., B.); — $Na.C_5H_3N_4O_3 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit Soda, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetat; aus dem neutralen Salze mit CO_2. — Krystallpulver. 1 Thl. löst sich in 1100—1200 Thln. Wasser von 15°; in 123—125 Thln. siedenden Wassers. Als Harnsediment erscheint das Salz in amorphen Körnern. — Aus der kaltgesättigten, wässrigen Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von Na_2HPO_4, NaCl... ein Salz $Na.C_5H_3N_4O_3 + 1{}^1/_2H_2O$ in Kugeln aus, welches bei 130° noch $1H_2O$ zurückhält (BAUMGARTEN, *A.* 117, 106). — $K_2.C_5H_2N_4O_3$. Kleine Nadeln (B.). Löst sich in 36 Thln. Wasser von 16° unter Bildung von saurem Salz (A., B.). Reagirt stark alkalisch; — $K.C_5H_3N_4O_3$. Amorphe Masse oder Körner. Löslich in 700—800 Thln. Wasser von 20°; in 70—80 Thln. siedenden Wassers (B.). Findet sich häufig als Harnsediment (in amorphen Körnern) bei fieberhaften Krankheiten. In geringerer Menge treten das saure Ammoniak- und das saure Natriumsalz als Harnsediment auf. — $Mg(C_5H_3N_4O_3)_2 + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung des sauren Kaliumsalzes mit $MgSO_4$ (B.). — Kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 3500—4000 Thln. kalten und in 150—170 Thln. siedenden Wassers. — Ein neutrales Magnesiumsalz existirt nicht (A., B.). — $Ca.C_5H_2N_4O_3$. Amorphe Körner. 1 Thl. löst sich in 1500 Thln. kaltem und in 1440 Thln. kochendem Wasser. Reagirt alkalisch (A., B.); — $Ca(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Warzenförmig vereinigte Nadeln (B.). Löslich in 603 Thln. kaltem und in 276 Thln. heifsem Wasser (A., B.), — $Sr.C_5H_2N_4O_3 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Zieht leicht CO_2 an. 1 Thl. löst sich in 4300 Thln. kaltem und in 1789 Thln. kochendem Wasser (A., B.); — $Sr(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorphes Pulver (B.). — $Ba.C_5H_2N_4O_3 + H_2O$ (bei 100°). Körniger Niederschlag. Reagirt stark alkoholisch. Löslich in 7900 Thln. kaltem und in 2700 Thln. kochendem Wasser (A., B.); — $Ba(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. — $Pb.C_5H_2N_4O_3$ (bei 100°). Beim Eintröpfeln einer verdünnten Lösung von neutralem Kaliumurat in eine verdünnte, siedende Lösung von Bleinitrat entsteht zuerst ein gelber Niederschlag und dann ein weifser, amorpher Niederschlag des in Wasser unlöslichen Bleisalzes (A., B.); — $Pb(C_5H_3N_4O_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser (B.). — $2Cu.C_5H_2N_4O_3 + Cu(OH)_2 + 4H_2O$. Grüner Niederschlag (B.).

Dimethylharnsäure $C_7H_8N_4O_3 + H_2O = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von basisch-harnsaurem Blei (erhalten durch Fällen von Bleinitrat mit einer Lösung von 1 Mol. Harnsäure in $2{}^2/_5$ Mol. Kali) mit Jodmethyl und Aether auf 165° (MABERY, HILL, *Am.* 2, 305). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 340° und zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in 195,2 Thln. kochendem und in 1885,3 Thln. Wasser von 20°. Leicht löslich in Vitriolöl, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 170° in CO_2, NH_3 Glycin und Methylamin. $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + C_2H_5NO_2$. — Zweibasische Säure. Reagirt schwach sauer, zersetzt Carbonate in der Hitze. Wird aus der Lösung in Kali nicht gefällt durch CO_2. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit $KClO_3$ und HCl dieselben Produkte wie Methylharnsäure; gleichzeitig wird Methylharnstoff gebildet (Die Methylgruppen sind daher in 2 verschiedene Harnstoffreste vertheilt). Bei der Einwirkung von $KClO_3$ und HCl wird zugleich eine kleine Menge eines Körpers $C_4H_6N_2O_3$ gebildet, der in grofsen Prismen krystallisirt, bei etwa 160° schmilzt und sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löst. Er verhält sich wie eine Säure und spaltet sich beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, NH_3, Methylamin und eine Säure. — $Na.C_7H_7N_4O_3 + 2H_2O$; — $Na_2.C_7H_6N_4O_3 + 4{}^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K.C_7H_7N_4O_3 + 1{}^1/_2H_2O$; — $K_2.C_7H_6N_4O_3 + 4H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Das trockne Salz absorbirt an der Luft CO_2. — $Ba(C_7H_7N_4O_3)_2 + 3H_2O$; — $Ba.C_7H_6N_4O_3 + 3H_2O$. Platte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Methylharnsäure $C_6H_6N_4O_3 + {}^1/_2H_2O = C_5H_3(CH_3)N_4O_3 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Aus saurem harnsaurem Blei, Jodmethyl und Aether bei 150—160° (HILL, *B.* 9, 370). — Kleine, dünne Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in 250 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Natronlauge und conc. Schwefelsäure. Giebt die Murexidreaktion. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, auf 170°, in CO, NH_3, Methylamin und Gly-

Wird von $KMnO_4$ zu Methylallantoïn oxydirt. Mit Salpetersäure entsteht zunächst Methylalloxan und dann Methylparabansäure.

Die Salze (HILL, B. 9, 1090) sind meist in Wasser leicht löslich. — $Na.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$; — $Na_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$. — $K.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$; — $K_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$. — $Ca(C_6H_5N_4O_3)_2 + 3H_2O$; — $Ba(C_6H_5N_4O_3)_2 + 4H_2O$; — $Ba.C_6H_4N_4O_3 + 3^1/_2H_2O$.

Aethyläther (DRYGIN, *J.* 1864, 629). **Triäthylharnsäure** $C_{11}H_{16}N_4O_3 = C_5H(C_2H_5)_3N_4O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Diäthylharnsäure, beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit C_2H_5J auf 100—120°. In kaltem Aetheralkohol löst sich nur die Triäthylharnsäure. — Kleine Nadeln. Sublimirt sehr leicht. Löslich in Aether, Alkohol und in heifsem Wasser. Leicht löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Diäthylharnsäure $C_9H_{12}N_4O_3 = C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O_3$. *Bildung.* Siehe Triäthylharnsäure. — Kurze Nadeln (aus heifsem Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt schwerer als Triäthylharnsäure. Leicht löslich in verd. Natronlauge und daraus durch HCl in amorphen Flocken fällbar.

Isodiäthylharnsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Triäthylharnsäure mit Salzsäure. — Rhombische Tafeln. Wird durch HCl nicht verändert. Fällt aus der Lösung in Kali, auf Zusatz von Säure, krystallinisch aus.

Derivate der Harnsäure. Die Harnsäure kann als ein Diureïd aufgefasst werden, und ihre Derivate stellen sich dann als Ureïde oder Diureïde dar, d. h. sie resultiren durch Vertretung von Wasserstoff in 1 oder 2 Mol. Harnstoff. Diejenige Harnsäurederivate, deren Constitution aufgeklärt ist, sind beim Harnstoff abgehandelt worden. Es folgen hier nur noch Harnsäurederivate von unbekannter Constitution.

Isoharnsäure $C_5H_4N_4O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanamid mit 2 Thln. Alloxantin, in wässriger Lösung. $C_8H_4N_4O_7 + CN.NH_2 = C_5H_4N_4O_3 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) (MULDER, *B.* 6, 1236). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Leichter oxydirbar als Harnsäure (wird schon beim Kochen mit Jod und Wasser oxydirt) (MULDER, *B.* 7, 1633). — Isoharnsäure, in K_2CO_3 gelöst, reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Silberlösung.

Pseudoharnsäure $C_5H_6N_4O_4$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Uramil mit einer conc. Lösung von Kaliumcyanat. $C_4H_5N_3O_3 + CNOK = C_5H_5N_4O_4.K$ (BAEYER, *A.* 127, 3). — Beim Erhitzen von Uramil mit Harnstoff auf 180° entsteht pseudoharnsaures Ammoniak. $C_4H_5N_3O_3 + CH_4N_2O = C_5H_5N_3O_4.NH_4$ (GRIMAUX, *Bl.* 31, 535). — Die freie Säure wird aus einer heifsen Lösung der Salze durch HCl als weifses, aus kleinen Prismen bestehendes, Pulver gefällt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Wird von Brom oder Salpetersäure oxydirt und liefert dabei Alloxan und Harnstoff. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entsteht kein Allantoïn, sondern es werden CO_2, Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff gebildet (B.). — Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entstehen CO_2, NH_3 und Xanthinin (G.). — Einbasische Säure.

Salze: BAEYER. Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $NH_4.C_5H_5N_4O_4 + H_2O$. Blättchen und Nadeln. — $Na.C_5H_5N_4O_4 + 2H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Natronlauge. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 oder Essigsäure fällbar. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als die Alkalisalze. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der sich bald schwärzt.

Uroxansäure $C_5H_8N_4O_6$. *Bildung.* Bei sechsmonatlichem Stehen einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft, unter Abschlufs von CO_2. $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$ (STAEDELER, *A.* 78, 286; STRECKER, *A.* 155, 177). — *Darstellung.* Man löst 100 g Harnsäure in 2400 ccm Wasser und 620 g Kalilauge (spec. Gew. = 1,34), lässt etwa 5 Monate lang stehen und giebt dann Essigsäure und etwas Alkohol hinzu, wodurch uroxansaures Kalium gefällt wird (MULDER, *B.* 8, 1291; vrgl. *B.* 6, 1010). — Kurze Prismen oder Tetraëder. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Starke Salpetersäure wirkt nur in der Wärme ein. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in CO_2, Harnstoff und Allantursäure. — Zweibasische Säure.

$K_2.C_5H_6N_4O_6 + 3H_2O$. Feine Blättchen oder vierseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heifsem, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_5H_6N_4O_6 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (STRECKER). — $Ba.C_5H_6N_4O_6 + 5H_2O$. Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser (STR.). — $Pb.C_5H_6N_4O_6 + {}^1/_2H_2O$. Schuppiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (STD.). — $Ag_2.C_5H_6N_4O_6$. Flockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch.

Oxonsäure $C_4H_5N_3O_4 = CO\left\langle\begin{matrix} NH.C(OH).CO \\ NH.\dot{C}(OH).\dot{N}H \end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft. $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$ (MEDICUS, *A.* 175, 230 und *B.* 10, 546). — *Darstellung.* Die kalische Harnsäurelösung bleibt so lange (durch ein Kalirohr vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt) an der Luft stehen — etwa 6 Monate lang — bis aus derselben durch HCl keine Harnsäure mehr

gefällt wird. Dann verdunstet man zur Krystallisation und reinigt das zuerst sich ausscheidende Kalisalz durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser. — Die freie Säure existirt nicht. Schon beim Versetzen des Kaliumsalzes mit überschüssiger Essigsäure tritt Zersetzung in CO_2, NH_3 und Glyoxylharnstoff ein. $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_3H_4N_2O_2$. — Zweibasische Säure. — $NH_4.C_4H_4N_3O_4 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Na_2.C_4H_3N_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). — $K_2.C_4H_3N_3O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser; — $K.C_4H_4N_3O_4$. Feine Nadeln. — $Ba(C_4H_4N_3O_4)_2 + xH_2O$. Mikroskopische Nadeln.

Mykomelinsäure $C_4H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Alloxan mit wässrigem Ammoniak scheidet sich mykomelinsaures Ammoniak ab (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). Bei längerem Kochen von Azulminsäure mit Wasser und etwas Ammoniak. $C_4H_5N_5O + H_2O = C_4H_4N_4O_2 + NH_3$ (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 951). — Beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser auf 180° (WÖHLER, *A.* 103, 118; HLASIWETZ, *A.* 103, 211). — Gallertartiger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht und mit gelber Farbe in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkalien; löslich in Soda, HCl und Vitriolöl. Die wässrige Lösung fluorescirt grünlich-blau. — Hält bei 120° noch $\frac{1}{2}H_2O$ (E., J.) — $Ag.C_4H_3N_4O_2$. Gelber, schleimiger Niederschlag (L., W.).

Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$. Nicht in freiem Zustande bekannt. Das saure Ammoniaksalz (Murexid) entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, oder besser mit kohlensaurem Ammoniak; beim Erhitzen von Alloxantin im Ammoniakgas auf 100° $C_8H_4N_4O_7 + 2NH_3 = C_8H_4N_5O_6.NH_4 + H_2O$ (GMELIN — s. dessen Handbuch 5, 326). Beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd. $2C_4H_5N_3O_3 + O = C_8H_4N_5O_6.NH_4 + H_2O$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 319; FRITZSCHE, *A.* 32, 316; BEILSTEIN, *A.* 107, 176). — *Darstellung* von Murexid. Eine heifse Lösung von 4 Thln. Alloxantin und 7 Thle. Alloxan ($C_4H_2N_2O_4 + 4H_2O$) in 240 Thln. Wasser wird mit 80 Thln. einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt (GREGORY, *A.* 33, 334). — Man kocht 4 Thle. Uramil mit 3 Thln. Quecksilberoxyd, genügend Wasser und etwas Ammoniak (B.). — Versetzt man ein purpursaures Salz mit einer Mineralsäure, so tritt sofort Zerlegung der in Freiheit gesetzten Purpursäure in Uramil und Alloxan ein. $C_8H_5N_5O_6 + H_2O = C_4H_5N_3O_4 + C_4H_2N_2O_4$. — Die Purpursäure bildet vorzugsweise saure Salze.

$NH_4.C_8H_4N_5O_6 + H_2O$. (Murexid). Kurze, vierseitige Prismen, im durchfallenden Lichte granatroth, im auffallenden glänzend metallgrün, den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlich. Schwer löslich mit Purpurfarbe in kaltem Wasser. (Wurde früher in der Kattundruckerei benutzt.) Unlöslich in Alkohol. — $Na.C_8H_4N_5O_6$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Kochen von Murexid mit $NaNO_3$ (B.). — Roth; schwer löslich in Wasser. — $K.C_8H_4N_5O_6$. Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Löst sich in kalter Kalilauge mit blauer Farbe, wahrscheinlich unter Bildung von $K_2.C_8H_3N_5O_6$ (F.). — $Ca.C_8H_3N_5O_6$ (?). Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag (B.). — $Ba(C_8H_4N_5O_6)_2 + 3H_2O$. Dunkelgrüner Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser (F.). — Eine Murexidlösung giebt mit Bleizucker einen rothen, mit Sublimat einen blassrothen Niederschlag. — $Ag.C_8H_4N_5O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Wird durch Fällen von Murexid mit einer durch HNO_3 angesäuerten Silberlösung als hellpurpurrothes Pulver erhalten (F.).

Tetramethylmurexid (Muroxoïn). — s. Caffeïn.

Stryphninsäure $C_4H_3N_5O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Harnsäure mit Alkalinitrit und Schwefelsäure und Erhitzen entstehen Alloxan, Alloxantin und dann Parabansäure. Fügt man aber zu dem Gemisch von Harnsäure und KNO_2 Essigsäure und verdampft, so krystallisirt stryphninsaures Kalium aus. $C_5H_4N_4O_3 + HNO_2 = C_4H_3N_5O_2 + CO_2 + H_2O$ (GIBBS, *B.* 2, 341). In der Mutterlauge bleiben Allantoïn und Oxalsäure. — — Die freie Säure bildet kleine, blassgelbe, körnige Krystalle. Löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, führen die Säure in carmoisinrothe Krystalle über (Amidostryphninsäure?). Einbasische Säure. — Die Säure und ihre meist löslichen Salze schmecken adstringirend bitter. Die Salze bilden feine, blassgelbe Nadeln. Sie lösen sich in heifsem Wasser, aber fast gar nicht in kaltem.

$Na.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlösliches, körnig-krystallinisches Pulver; — $Pb.\bar{A}_2.PbO + 3H_2O$.

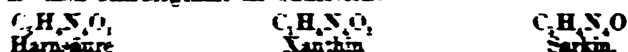
Urinilsäure $C_8H_7N_7O_6$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure (SOKOLOW, *Z.* 1869, 78). — *Darstellung.* 100 g Harnsäure werden mit 300 ccm Wasser übergossen und durch die auf 30° erhitzte Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Man filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade auf die Hälfte, filtrirt abermals und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, wobei Urinilsäure zurück bleibt.

Krystallpulver oder kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Vitriolöl. Dreibasische Säure. Die Alkalisalze krystallisiren gut, lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Die Salze der Erden bilden krystallinische, in Wasser und Essigs

[illegible] Niederschlag. — [illegible] Prismen. — Ca [illegible]. — Sr [illegible] $C_5H_4N_7O_6)_2$. — Ba [illegible] — [illegible] Krystalle, feine, gelbrothe Tafeln. [illegible]. — Ag [illegible]. Pulvriger Niederschlag: — $Ag_2.C_5H_4N_7O_6$. [illegible] Niederschlag.

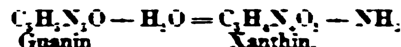
Sarkosinharnsäure $C_8H_9N_5O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Sarkosin mit Harnsäure. $C_3H_7NO_2 + C_5H_4N_4O_3 = C_8H_9N_5O_4 + H_2O$ BAUMANN, *B.* 7, [illegible]. — Prismatische Krystalle. Etwas schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißsem.

Guanin, Xanthin, Sarkin. Xanthin und Sarkin unterscheiden sich von der Harnsäure nur durch einen Mindergehalt an Sauerstoff:



$C_5H_4N_4O_3$ Harnsäure — $C_5H_4N_4O_2$ Xanthin — $C_5H_4N_4O$ Sarkin.

Durch direkte Sauerstoffentziehung — vermittelst Natriumamalgam — kann die Harnsäure in Xanthin und Sarkin übergeführt werden. Das Guanin ist als ein Amid des Xanthin zu betrachten:



$$\underset{\text{Guanin}}{C_5H_5N_5O} + H_2O = \underset{\text{Xanthin.}}{C_5H_4N_4O_2} + NH_3$$

Den 3 oben genannten Körpern kommt augenscheinlich eine ähnliche Constitution zu wie der Harnsäure.

Guanin $C_5H_5N_5O$. *Vorkommen.* Im Guano (UNGER, *A.* 59, 58); in den Exkrementen der Kreuzspinne (GORUP, WILL, *A.* 69, 117); in der Pankreasdrüse (SCHERER, *A.* 112, 277); in den Schuppen des Weifsfisches (BARRESWIL, *A.* 122, 128); bei der Guaningicht der Schweine findet es sich als krystallinische Conkretion in der Substanz der Knorpel der Ligamente am Kniegelenk (VIRCHOW, *J.* 1866, 721). — *Bildung.* Entsteht, neben Xanthin, Sarkin u. s. w., bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser bei 35° (SCHÜTZENBERGER, *B.* 7, 192). — *Darstellung.* Fein zerriebener Peru-Guano wird in Wasser vertheilt, nach und nach mit Kalkmilch versetzt, zum Kochen erhitzt und die braune Lösung abgeseiht. Man wiederholt diese Behandlung so lange die Flüssigkeit sich noch färbt. Der Rückstand, welcher Harnsäure und fast alles Guanin enthält, wird wiederholt mit Soda ausgekocht, so lange die Lösungen noch durch HCl gefällt werden. Die Lösungen werden mit Natriumacetat und dann mit HCl bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Dem Niederschlage entzieht man das Guanin durch Auskochen mit mäfsig verdünnter Salzsäure, zerlegt das auskrystallisirte salzsaure Guanin mit NH_3 und löst das freie Guanin in kochender, starker Salpetersäure, um alle beigemengte Harnsäure zu zerstören. Beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Guanin (STRECKER, *A.* 118, 152). — NEUBAUER, KERNER, (*A.* 101, 318) rühren 10 Pfund Guano mit Wasser zum dünnen Brei an, geben eine dünne Kalkmilch aus 3—4 Pfund Kalk hinzu und erhitzen 3—4 Stunden fast zum Sieden. Die nunmehr grünliche Flüssigkeit wird colirt, der Rückstand mit ebenso viel Wasser 1—2 Stunden lang erhitzt und abermals colirt. Die erkalteten und filtrirten Auszuge werden genau mit HCl neutralisirt. Aus dem gefällten Gemenge von Guanin und Harnsäure zieht man durch Kochen mit Salzsäure das Guanin aus. Die filtrirte Lösung wird heifs mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt und das gebildete Guanindoppelsalz nach 12stündigem Stehen abfiltrirt und durch H_2S zersetzt.

Amorphes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem, conc. Ammoniak (Unterschied von Xanthin und Sarkin). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° unverändert. — Wird von Salzsäure und Kaliumchlorat zu Guanidin und Parabansäure oxydirt. $C_5H_5N_5O + O_3 + H_2O = CO_2 + CH_5N_3 + C_3H_2N_2O_3$ (STRECKER). — Mit Kaliumpermanganat entstehen CO_2, NH_3, Harnstoff und Oxyguanin. — Salpetrige Säure erzeugt Xanthin. Mit wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Guanin genau 1 Atom Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse, Phytochem. Untersuch., Lpzg.* 1880, S. 105). Reagirt neutral. Verbindet sich mit Basen, Säuren und besonders leicht mit Salzen.

Reaktionen auf Guanin. Beim Verdampfen von Guanin mit rauchender Salpetersäure auf dem Platinblech bleibt ein glänzend gelber Rückstand, der auf Zusatz von Natron roth wird und beim Erhitzen sich purpurroth färbt. — Die Lösung eines Guanidinsalzes giebt mit Kaliumchromat einen orangerothen, krystallinischen und mit rothem Blutlaugensalz einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag (Xanthin und Sarkin werden durch diese Reagenzien nicht gefällt). — Gesättigte Pikrinsäurelösung schlägt orangegelbes, seideglänzendes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pikrat nieder (CAPRANICA, *H.* 4, 233).

Verbindungen mit Basen. $Na_2O.C_5H_5N_5O + 6H_2O$. Blätter. Verliert oberhalb 100° alles Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt (UNGER). — $C_5H_3N_5O.Ba$ (bei 110°). Scheidet sich aus einer Lösung von Guanin in kochendem Barytwasser in nadelförmigen Prismen ab (ST.)

Verbindungen mit Säuren. $C_5H_5N_5O.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. Verliert bei

100° das Wasser und bei 200° alle Salzsäure (U.); krystallisirt auch mit $2H_2O$ (SCHERER, *A.* 112, 277); — $C_5H_5N_5O.2HCl$ (U.) — $2(C_5H_5N_5O.HCl.)ZnCl_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge, schwerer in Wasser (NEUBAUER, KERNER); — $4(C_5H_5N_5O.HCl).5CdCl_2 + 9H_2O$. Blättchen (N., K.); — $2(C_5H_5N_5O.HCl).HgCl_2 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Versetzen von salzsaurem Guanin mit einer heißen Lösung von Sublimat in Alkohol (N., K.). — $C_5H_5N_5O.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Sodalösung (U.). — $C_5H_5N_5O.HBr + 2^1/_3H_2O$. Prismatische Nadeln. Schmilzt gegen 180° (KERNER, *A.* 103, 268). — $C_5H_5N_5O.HJ + 2^1/_3H_2O$. Nadeln (KERNER). — $C_5H_5N_5O.HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Entsteht beim Auflösen von Guanin in schwacher Salpetersäure. Haarförmige Krystalle (U.). — $C_5H_5N_5O.2HNO_3 + 2H_2O$. Wird beim Auflösen von Guanin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) erhalten. — Kurze Prismen (U.). — $3C_5H_5N_5O.4HNO_3 + 4H_2O$ (U.); — $3C_5H_5N_5O.5HNO_3 + 5^1/_2H_2O$ (U.). — $(C_5H_5N_5O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Scheidet beim Vermischen mit Wasser freies Guanin ab (U.). — Oxalat. $3C_5H_5N_5O.2C_2H_2O_4$ (UNGER, *Berz. Jahresb.* 26, 924). — Tartrat $3C_5H_5N_5O.2C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Gelbliche Warzen (UNGER). — Guanin löst sich nicht in Ameisensäure oder Essigsäure und verbindet sich auch nicht mit diesen Säuren. Auch in Milchsäure, Citronensäure u. s. w. ist Guanin fast unlöslich (NEUBAUER, KERNER).

Verbindungen mit Salzen. $C_5H_5N_5O.HgCl_2 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem Guanin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer conc. wässrigen Lösung von Sublimat. — Krystallpulver, leicht löslich in Säuren (N., K.). — $C_5H_5N_5O.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag. Löst sich in starker Salpetersäure beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln wieder ab (STRECKER).

Oxyguanin $C_{10}H_{14}N_8O_9$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation einer 70—80° warmen Lösung von Guanin in Kalilauge durch $KMnO_4$ (KERNER, *A.* 103, 251). — Gelatinöser Niederschlag, unlöslich in Wasser Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, vollständig fällbar. — $Ag.C_5H_7N_4O_5$ oder $Ag_2.C_{10}H_{14}N_8O_{10}$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Guaninlösung mit $AgNO_3$ gallertartig aus.

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$. *Vorkommen.* In einigen seltenen Harnsteinen (MARCET; LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 340). Im Harn des Menschen (600 Pfund Harn liefern 1 g Xanthin). Mehr Xanthin tritt im Harn auf beim Gebrauche von Schwefelbädern (DÜRR, *A.* 134, 45). — In der Milz, Pankreasdrüse, dem Harne und der Leber des Ochsen; in der Thymusdrüse des Kalbes; im Muskelfleiche des Pferdes, des Ochsen und der Fische (SCHERER, *A.* 112, 257). Im Guano (?) (STRECKER, *A.* 118, 152), im Guano von der Insel Jarvis (PHIPSON, *J.* 1863, 534). — *Bildung.* Beim Behandeln von Guanin mit salpetriger Säure. Hierbei entsteht gleichzeitig eine Nitroverbindung, welche beim Behandeln mit Ammoniak und Eisenvitriol ebenfalls in Xanthin übergeht (STRECKER, *A.* 108, 141; 118, 166). Bei der Reduktion von Harnsäure mit Natriumamalgam (RHEINECK, *A.* 131, 121). — *Darstellung.* Aus Guanin. Die Lösung des Guanins in starker Salpetersäure wird so lange kochend mit KNO_2 versetzt, als noch starke Entwicklung rother Dämpfe eintritt. Dann vermischt man die Lösung mit viel Wasser, filtrirt den ausgefällten, gelben Körper ab und löst ihn, nach dem Waschen mit NH_3, in kochendem Ammoniak. Die Lösung wird so lange mit $FeSO_4$ versetzt, bis schwarzes Eisenoxyduloxyd ausfällt, dann filtrirt man die (immer noch ammoniakalische) Lösung ab und verdunstet sie zur Trockne. Aus dem Rückstande entfernt man das Ammoniumsulfat durch kaltes Wasser und löst den Rest in kochendem Ammoniak. Beim Verdunsten, im Wasserbade, hinterbleibt Xanthinammoniak. Man zerlegt dasselbe durch Essigsäure (STRECKER). Aus Fleisch — siehe Sarkin.

Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Hinterbleibt beim Verdunsten der kaltgesättigten, wässrigen Lösung in Schuppen oder als eine sich abblätternde Haut. — 1 Thl. löst sich in 14000 Thln. kaltem Wasser (STAEDELER, *A.* 111, 35), in 1156 Thln. kochendem Wasser (SCHERER). Das aus einer ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällte Xanthin ist etwas leichter löslich in Wasser (STRECKER; SCHERER). Löslich in 14151—14583 Thln. Wasser von 16°, in 1336—1498 Thln. Wasser von 100° (ALMÉN, *J.* 1862, 534). Unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, sogar durch CO_2, fällbar, aber nicht durch Salmiak. In NH_3 leichter löslich als Harnsäure. Löst sich in conc. Schwefelsäure, wird aber daraus nicht durch Wasser gefällt. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CO_2, NH_3, HCN und Cyan. — Sehr schwache Base. — Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure.

Reaktionen auf Xanthin. Trägt man in ein Gemisch von Chlorkalk und Natronlauge, das sich in einem Uhrglase befindet, etwas Xanthin ein, so bildet sich um das Xanthin ein dunkelgrüner, bald ins Braune übergehender Hof, der schliefslich wieder verschwindet. — Xanthin mit mäfsig concentrirter Salpetersäure abgedampft, hinterlässt einen gelben Rückstand, der auf Zusatz von Kali (aber nicht von Ammoniak) gelbroth

wird und sich beim Erwärmen violettroth färbt (STRECKER, *A.* 108, 146). — Die wässrige Xanthinlösung giebt, selbst in großer Verdünnung, mit $HgCl_2$ einen weißen Niederschlag (DÜRR). — Eine ammoniakalische Xanthinlösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelatinösen Niederschlag. — Kupferacetat erzeugt in schwach alkalischer Lösung, in der Siedehitze, einen hellgrünen Niederschlag.

Salze: STRECKER, *A.* 108, 146. — $C_5H_4N_4O_2.HCl$. Warzige Krystallmassen. Giebt mit $PtCl_4$ keinen Niederschlag, verbindet sich aber mit Platinchlorid. — $C_5H_4N_4O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystallschuppen. Verliert beim Waschen mit Wasser alle Schwefelsäure. — $C_5H_4N_4O_2.Ba(OH)_2$. Beim Kochen von Xanthin mit Barytwasser löst sich nur wenig Xanthin. Es bildet sich hierbei das schwer lösliche Barytsalz. — $C_5H_4N_4O_2.Ag_2O$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Xanthinlösung mit $AgNO_3$. — Eine Lösung von Xanthin in verdünnter Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ einen flockigen Niederschlag ($C_5H_4N_4O_2.AgNO_3$?). Bei Gegenwart von viel Salpetersäure entsteht der Niederschlag erst nach mehreren Tagen. Er zersetzt sich beim Waschen mit Wasser, indem hierbei schließlich alle Salpetersäure austritt.

Pseudoxanthin $C_5H_4N_4O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Glycin und Hydurilsäure, beim Erhitzen von 1 Thle. Harnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 110—130° (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* 1, 150). Das Reaktionsprodukt wird in viel Wasser eingetragen und nach 24 Stunden filtrirt. Den Niederschlag kocht man mit Wasser aus, verdampft die Lösung und behandelt den Rückstand, zur Entfernung der Hydurilsäure, mit NH_3. Pseudoxanthin bleibt ungelöst und wird durch wiederholtes Lösen in Kali und partielles Fällen mit HCl gereinigt. — Pulver, wenig löslich in Wasser, Salzsäure und Ammoniak, leicht in Kali und daraus durch Säuren in Flocken fällbar. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Hinterlässt beim Abdampfen mit Salpetersäure einen citronengelben Fleck, der beim Erwärmen mit Kali oder Natron sich orangeroth färbt. — Liefert mit Salzsäure und Salpetersäure keine krystallisirten Verbindungen.

Sarkin (Hypoxanthin) $C_5H_4N_4O$. *Vorkommen.* Im Fleisch des Pferdes, Ochsen und Hasen (1000 Thle. Ochsenfleisch enthalten 0,222 Thle. Sarkin — STRECKER, *A.* 108, 137); in der Milz und im Herzmuskel des Menschen, in der Ochsenmilz (SCHERER, *J.* 1850, 571). Normal im menschlichen Knochenmark, verschiedenen drüsigen Organen und im Leichenblut (nicht im Aderlassblut); im Leichenblut der Hunde (SALOMON, *H.* 2, 94). Im leukämischen Blute (aber nicht im leukämischen Harn) (SCHERER, *Fr.* 1, 506).

Bildung. Bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser (daneben entstehen Guanin, Xanthin u. s. w.) (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1874, 952) und bei der Zersetzung von Nucleïn aus Hefe (KOSSEL, *H.* 3, 291). — Bei der Pankreasverdauung des Blutfibrins und auch bei beginnender Fäulniss des Fibrins (SALOMON, *H.* 2, 90); wahrscheinlich in Folge eines Nucleïngehaltes im Fibrin (KOSSEL, *H.* 5, 156). Coagulirtes und also nucleïnfreies Fibrin liefert kein Sarkin (CHITTENDEN, *J. Th.* 1879, 61). — Bei der Reduktion von Harnsäure durch sehr natriumarmes Natriumamalgam (RHEINECK, *A.* 131, 121). Bei der Oxydation von Carnin $C_7H_8N_4O_3$ durch Chlorwasser oder Salpetersäure (WEIDEL, *A.* 158, 362). — *Darstellung:* Aus Fleisch (resp. Fleischextrakt). Man löst Fleischextrakt in Wasser und fällt mit nicht überschüssigem Bleiessig. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, durch Abdampfen concentrirt, mit NH_3 versetzt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakhaltigem Wasser und löst ihn in der geringsten Menge kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1). Beim Erkalten und nach einigem Stehen krystallisirt Sarkinsilbernitrat aus; im Filtrat wird durch Zusatz von NH_3 Xanthinsilberoxyd gefällt. Das Sarkindoppelsalz behandelt man mit ammoniakalischer Silberlösung (um ihm die Salpetersäure zu entziehen) und zerlegt es schließlich mit H_2S. Ausbeute: 0,6 % vom Gewichte des Fleischextraktes (NEUBAUER, *Fr.* 6, 41). (Dies Verfahren ist auch zur quantitativen Bestimmung von Sarkin und Xanthin im Fleische u. s. w. geeignet.). — 3 Pfund gut ausgepresstes Blutfibrin werden mit 8 Litern verdünnter Salzsäure (8 : 1000) 24 Stunden lang in der Wärme digerirt. Ausbeute: 0,141 g Sarkinsilbernitrat (KRAUSE, SALOMON, *B.* 13, 95)..

Mikroskopische Krystalle. Löslich in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser; in 900 Thln. kochendem Alkohol (STRECKER). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure und in Alkalien. Wird aus der Lösung in Kali durch Essigsäure und CO_2 gefällt. Reagirt neutral. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von Blausäure und Cyanursäure (?). — Wird von rauchender Salpetersäure in Xanthin, resp. eine Nitroverbindung übergeführt, welche bei der Reduktion mit Kali und Eisenvitriol in Xanthin übergeht (STRECKER, *A.* 108, 156). — Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. — Wird aus der salpetersauren Lösung durch Phosphor-Molybdänsäure gefällt.

Salze: STRECKER. — $C_5H_4N_4O.Ba(OH)_2$. Krystalle, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Sarkin in verdünntem Barytwasser mit kaltgesättigtem Barytwasser. — $C_5H_2N_4O.Ag_2 +$



Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_5H_4N_4O.HBr$ (WEIDEL). — $C_5H_4N_4O.HNO_3$ (bei 100°) (W.). Grofse Krystalle, die auf Zusatz von Wasser sofort undurchsichtig werden (weil sie Salpetersäure verlieren?). — Das in Nadeln krystallisirende Sulfat wird durch Wasser gröfstentheils zersetzt. — $C_5H_4N_4O.AgNO_3$ (Charakteristisch). Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus kochender Salpetersäure in kleinen Schuppen. 1 Thl. löst sich in 4960 Thln. kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1); bei Gegenwart von Silbernitrat ist die Löslichkeit eine noch geringere (NEUBAUER). — Geht beim Behandeln mit NH_3 in die Verbindung $C_5H_2N_4O.Ag_2$ über.

F. Stickstoffhaltige Thierstoffe: Säuren und Basen.

I. Säuren.

Equinsäure? — *Vorkommen.* In der Stutenmilch, an eine flüchtige Base gebunden (DUVAL, *B.* 9, 442). — Kleine Nadeln.

Hydrotinsäure $C_5H_9NO_7$. *Vorkommen.* Im Schweifse (FAVRE, *J.* 1852, 705). Ist in dem in Alkohol löslichen Antheile des Schweifses enthalten. — Syrupartig, löslich in absolutem Alkohol. Die Salze sind fast alle löslich. — $Ag.C_5H_8NO_7$. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

Inosinsäure $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$. *Vorkommen.* Im Muskelfleisch (LIEBIG, *A.* 62, 317). Hühnerfleisch hält 0,11% Inosinsäure. Das Fleisch von Tauben, Rochen und vom Kabeljau hält keine Inosinsäure (GREGORY, *A.* 64, 106). Im Menschenfleisch fand SCHLOSSBERGER (*A.* 66, 82) keine Inosinsäure. — Im Fleische der Hornfische und zuweilen in den Häringen (LIMPRICHT, *A.* 133, 301). — *Darstellung.* Das Filtrat von der Kreatindarstellung (aus Fleisch) wird mit Alkohol bis zur milchigen Trübung versetzt. Den nach einigen Tagen gebildeten Niederschlag löst man in siedendem Wasser und versetzt die Lösung mit $BaCl_2$. Beim Erkalten krystallisirt reines inosinsaures Baryum (LIEBIG). — Die freie Säure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als ein dicker Syrup, der mit Alkohol in Berührung pulvrig wird. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol in Flocken gefällt. — $K_2.C_{10}H_{12}N_4O_{11} + 7H_2O$. Vierseitige, lange Prismen. Unlöslich in Alkohol (LIEBIG). — $Ba.C_{10}H_{12}N_4O_{11} + 6H_2O$. Längliche, vierseitige Blättchen. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 2,5 Thle. Salz, leichter löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol (LIEBIG). Eine bei 70° bereitete wässrige Lösung scheidet beim Kochen einen Theil des Salzes harzartig aus. — Dem Salze aus Häringen giebt LIMPRICHT die Formel: $Ba.C_{13}H_{17}N_5O_{14}$ und jenem aus Hornfischen: $Ba.C_{10}H_{14}N_4O_{11}$ (bei 110°). — Das Kupfersalz ist ein unlösliches, hellblaues, amorphes Pulver.

Kryptophansäure $C_5H_9NO_5$. *Vorkommen.* Im menschlichen Harne (THUDICHUM, *Z.* 1870, 378). — *Darstellung.* Der mit Kalkmilch alkalisch gemachte Harn wird filtrirt und eingedampft, die auskrystallisirten Salze entfernt und die Mutterlauge mit dem 4fachen Vol. Alkohol (von 95%) gefällt. Den Niederschlag löst man in Wasser, fällt mit überschüssigem Bleizucker und giebt zum Filtrat Alkohol, wodurch kryptophansaures Blei gefällt wird. — Amorph, gummiartig. In jedem Verhältniss in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $Pb.C_5H_7NO_5$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Bei anhaltendem Waschen mit Wasser geht es in das Salz $4Pb.C_5H_7NO + PbO$ über. — $2Cu.C_5H_7NO_5 + C_2H_6O$. *Bildung.* Durch Fällen des Calciumsalzes mit Kupferacetat und Alkohol. — Grünblauer, flockiger Niederschlag.

Lanugininsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Wolle mit concentrirtem Barytwasser (CHAMPION, *J.* 1871, 857). — $Ba(C_{19}H_{29}N_5O_{10})_2$. — $Pb\bar{A}_2$.

Lithursäure $C_{15}H_{19}NO_9$ (?). *Vorkommen.* Als Magnesiumsalz in den Harnsteinen einiger Ochsen (ROSTER, *A.* 165, 104). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204,5—205°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $Mg(C_{15}H_{18}NO_9)_2$. Mikroskopische, klinorhombische Prismen. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol.

Ornithursäure (Dibenzoylornithin, Dibenzoylamidovaleriansäure?) $C_{19}H_{20}N_2O_4 = (NH.C_7H_5O)_2.C_4H_7.CO_2H$(?). *Bildung.* Findet sich in den Exkrementen von

Der Rückstand wird mit Wasser angerührt und mit Aether ausgeschüttelt, dann mit verd. Schwefelsäure versetzt und wieder mit Aether geschüttelt. In den Aether geht eine kleine Menge Ornithursäure über, die sich beim Concentriren der Lösung abscheidet. Den in Aether unlöslichen Rückstand löst man in wässrigem Ammoniak, kocht die Lösung mit Kalkmilch und entfärbt sie mit etwas $KMnO_4$. Sie wird hierauf mit HCl angesäuert und die nach 24 Stunden abgeschiedene Ornithursäure abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 182°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Aether, leichter löslich in Essigäther, am leichtesten in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit starker Salzsäure in Benzoylornithin und Benzoësäure und dann in Ornithin und Benzoësäure. Schwache Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. — $Ca(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$. Eine mit $CaCl_2$ versetzte Lösung von ornithursaurem Ammoniak scheidet erst beim Kochen einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich nicht in Alkohol und nur äufserst wenig in heifsem Wasser löst. — $Ba(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$. Pulver, äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzoylornithin $C_{12}H_{16}N_2O_3 = NH(C_7H_5O_2).C_4H_7(NH_2).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure, bis Auflösung erfolgt (JAFFÉ, *B.* 11, 408). — Sehr zarte Nadeln. Schmelzp.: 225—230°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Mineralsäuren sehr leicht lösliche Salze. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure und Ornithin.

Ornithin $C_5H_{12}N_2O_2$ (= Diamidovaleriansäure $C_4H_7(NH_2)_2.CO_2H$?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure (JAFFÉ). $C_{19}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O = C_5H_{12}N_2O_2 + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt stark alkalisch. Löst Ag_2O und CuO.

$2C_5H_{12}N_2O_2.3HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol in kleinen Nadeln gefällt. — $C_5H_{12}N_2O_2.HCl$. Entsteht aus dem sauren Salz durch Neutralisiren mit NH_3 und Fällen mit Alkohol und etwas Aether. — Blättchen. — $C_5H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Breite Blättchen. — Oxalat. $3C_5H_{12}N_2O_2.2C_2H_2O_4$ (?). Wird aus der wässrigen Lösung durch Aetheralkohol in kleinen Nadeln und Blättchen gefällt.

Phenylmercaptursäure $C_{11}H_{13}NSO_3$. Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt.

Chlorphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}ClNSO_3$. *Bildung.* Tritt im Harn von Hunden auf, die man mit Chlorbenzol C_6H_5Cl gefüttert hat (JAFFÉ, *B.* 12, 1096). — *Darstellung.* Wie bei Bromphenylmercaptursäure. — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol); dünne wasserhelle, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 153—154°. In Wasser leichter löslich als Bromphenylmercaptursäure. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure den Körper $C_9H_{10}ClNSO_2$, der bei 182—184° schmilzt und in Nadeln oder dünnen Blättchen krystallisirt.

Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}BrNSO_3$. *Bildung.* Im Harn von Hunden, welche mit Brombenzol C_6H_5Br gefüttert wurden (BAUMANN, PREUSSE, *B.* 12, 806; JAFFÉ, *B.* 12, 1092). — *Darstellung.* Der Harn wird verdampft und dann mit Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in NH_3, schüttelt die Lösung mit Aether und verdunstet sie dann zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Ammoniaksalz krystallisirt man aus Wasser um, zerlegt es mit HCl und krystallisirt die freie Säure aus wässrigem Alkohol oder verdünnter Essigsäure (JAFFÉ).

Lange Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether; löslich in 70 Thln. kochenden Wassers (B., P.). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3, Essigsäure und p-Bromthiophenol $C_6H_4Br(SH)$; beim Kochen mit starker Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in Essigsäure und den Körper $C_9H_{10}BrNSO_2$ ein (B., P.). — Einbasische Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. — $Ba(C_{11}H_{11}BrNSO_3)_2 + 2H_2O$. Warzen. Löslich in 50 Thln. kalten und in 15 Thln. heifsen Wassers (B., P.).

Verbindung $C_{11}H_{10}BrNSO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure mit verd. Schwefelsäure (1:4) oder conc. Salzsäure. $C_{11}H_{12}BrNSO_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_9H_{10}BrNSO_2$. — Glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird beim Kochen mit Alkalien langsam zersetzt unter Bildung von p-Bromthiophenol und NH_3 (B., P.). — Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. Das salzsaure und schwefelsaure

[redacted]

mit concentrirtem Barytwasser (CHAMPION, *J.* 1871, 857). — Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, fällt dann mit Bleinitrat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Zerfließliche, durchscheinende, nicht krystallisirbare Masse. Löslich in Alkohol und Essigsäure. — $Ba(C_{15}H_{29}N_4O_7)_2$. — $Pb\bar{A}_2$. Niederschlag.

Urocaninsäure $C_{12}H_{12}N_4O_4 + 4H_2O$. *Vorkommen.* Zuweilen im Hundeharn (JAFFÉ, *B.* 7, 1669). — *Darstellung.* Der Harn wird im Wasserbade zum Syrup eingedampft, dann mit heißem Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und der Rückstand, nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt. Aus der sauren Flüssigkeit scheidet sich, nach dem Abgießen des Aethers, das schwefelsaure Salz aus, das man aus Wasser umkrystallisirt und dann genau mit Baryt zerlegt. Oder man behandelt das Sulfat mit NH_3 und dann mit Essigsäure. — Nadeln oder dünne Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 105°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 212—213°, dabei völlig in CO_2 und Urocanin zerfallend. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.2HCl$. Feine Nadeln, äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.2HNO_3$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in verd. Salpetersäure und Alkohol, leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Urocanin $C_{11}H_{10}N_4O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Urocaninsäure (JAFFÉ, *B.* 8, 811). $C_{12}H_{12}N_4O_4 = C_{11}H_{10}N_4O + CO_2 + H_2O$. — Amorphe Flocken. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich. — $C_{11}H_{10}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, wandelt sich bei längerem Stehen in ein rothes Krystallpulver um. Aeußerst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt in heißem Wasser zur rothbraunen Flüssigkeit.

Urochloralsäure $C_7H_{12}Cl_2O_6$. *Bildung.* Im Harn bei täglichem Einnehmen von 4—5 g Chloral (MUSCULUS, MERING, *Bl.* 23, 486). — *Darstellung.* Der Harn wird zum Syrup eingedampft und dann wiederholt mit einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether behandelt. Die Aetherschicht wird abdestillirt, der Rückstand genau mit Aetzkali neutralisirt und zum Syrup verdampft. Den Syrup zieht man mit Alkohol (von 90%) aus und fällt durch Aether urochloralsaures Kalium. — Die freie Säure, durch Behandeln des Kaliumsalzes mit HCl und Aetheralkohol abgeschieden, bildet Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in reinem Aether. Reagirt stark sauer. Wird aus den Salzen nicht durch Essigsäure abgeschieden. Reducirt in der Wärme Silberlösung und alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen. Linksdrehend. — Die Salze sind fast alle löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol; nur mit Bleiessig wird ein Niederschlag erhalten. — $K.C_7H_{11}Cl_2O_6$. Mikroskopische Krystalle. Linksdrehend. — $Ba(C_7H_{11}Cl_2O_6)_2$.

II. Basen, indifferente Körper.

Carnin $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Fleischextrakt (WEIDEL, *A.* 158, 353). — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Fleischextrakt in 6—7 Thln. warmem Wasser wird durch conc. Barytlösung genau ausgefällt und das Filtrat, nach dem Abkühlen, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, welcher fast alles Carnin enthält, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässrigen Lösungen mit H_2S behandelt. — Krümliche, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Verändert sich nicht beim Kochen mit Barytwasser. Geht beim Erhitzen mit Bromwasser oder Salpetersäure in Sarkin $C_5H_4N_4O$ über. — $C_7H_8N_4O_3.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_8N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. — $2C_7H_8N_4O_3.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag, kaum löslich in Salpetersäure oder Ammoniak. — Carnin giebt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser völlig löst.

Cephalin $C_{42}H_{79}NPO_{13}$ — s. S. 534.

Cerebrin $C_{57}H_{110}N_2O_{25}$. *Vorkommen.* In der Gehirn- und Nervensubstanz; in kleiner Menge in Eiterkörperchen (HOPPE-SEYLER) und in dem elektrischen Organ des Torpedos (GEOGHEGAN, *H.* 3, 332; vrgl. W. MÜLLER, *A.* 105, 365). — *Darstellung.* Die von Häuten und Gefäßen befreite, mit Wasser gewaschene, zerriebene Gehirnsubstanz bleibt einige Tage mit viel Alkohol in der Kälte stehen. Man dekantirt und behandelt den Rückstand wiederholt mit viel Aether in der Kälte. Das Ungelöste wird mit Alkohol gekocht und das auskrystallisirte Cerebrin mit Aether vom Cholesterin befreit. Man kocht dasselbe mit Barytwasser (um beige-

mengtes Lecithin zu zerstören), fällt den gelösten Baryt durch CO_2, wäscht den Niederschlag mit Wasser und kaltem Alkohol und kocht ihn mit Alkohol aus. Das ausgeschiedene Cerebrin wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt und endlich mit Aether gewaschen (HOPPE-SEYLER. Handbuch d. physiol.-chem. Analyse [1875] S. 196). — Sehr hygroskopisches Pulver. Bräunt sich oberhalb 80°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Quillt in kaltem Wasser langsam auf und bildet beim Erwärmen damit eine kleisterartige Masse. — Wird Cerebrin in conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, so fällt Cetylid aus, während NH_3 und eine alkalische Kupferlösung reducirende Säure in Lösung bleiben.

Cetylid $C_{22}H_{42}O_5$. *Bildung.* Siehe Cerebrin (GEOGHEGAN). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether und noch leichter in Chloroform. Schmelzp.: 62—65°. Liefert beim Schmelzen mit Kali Palmitinsäure, indem gleichzeitig Wasserstoff und Sumpfgas entweichen.

Celloïdin $C_9H_{15}NO_6$ — s. thierische Schleimstoffe.

Coriïn $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$ — s. Albuminate.

Melolonthin $C_5H_{12}N_2SO_3$. *Vorkommen.* In den Maikäfern (Melolontha vulgaris). 30 Pfund Maikäfer lieferten 1,56 g Melolonthin (SCHREINER, *B.* 4, 763). — *Darstellung.* Die zerquetschten Thiere werden mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung aufgekocht und das eingeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und eingedampft, wodurch harnsaure Salze auskrystallisiren. Das Filtrat von diesen giebt bei weiterem Eindampfen ein Gemenge von Leucin und Melolonthin, das man durch Kochen mit Alkohol (von 70%) trennt. Im Alkohol löst sich das Leucin. — Seideglänzende, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Aus ammoniakhaltigem Wasser werden Tafeln erhalten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. Reagirt neutral. Beim Kochen mit Bleioxyd und Kali wird Schwefelblei gebildet.

Protamin $C_9H_{21}N_5O_3$ (?). *Vorkommen.* In den Samenfäden des Lachses zur Zeit der Reife (im December), neben Guanin und Sarkin (MIESCHER, *B.* 7, 376). — *Darstellung.* Das Sekret der Samenfäden wird mit Alkohol erschöpft, dann mit sehr verdünnter Salzsäure (1procentig) wiederholt kalt ausgezogen und die saure Lösung in Platinchlorid getropft. Der Platinniederschlag wird mit verdünntem Platinchlorid und dann mit absolutem Alkohol gewaschen (MIESCHER; PICCARD, *B.* 7, 1714). — Das freie Protamin, aus der Verbindung mit Phosphormolybdänsäure durch Baryt abgeschieden, ist gummiartig. Löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion; unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. — Die Protaminsalze geben mit gelbem Blutlaugensalz eine milchige Trübung, gebildet durch mikroskopische, halbflüssige Tropfen, die sich in viel Säure lösen. (Charakteristische, empfindliche Reaktion). — $(C_9H_{21}N_5O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (M.). Nach PICCARD: $C_{16}H_{32}N_9O_4.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Pulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in überschüssiger Salzsäure. — Das Nitrat scheidet sich in schweren Tropfen aus, die zu einer krystalloïdischen Masse austrocknet (P.).

Skatol C_9H_9N. *Vorkommen.* Bildet den hauptsächlichsten flüchtigen Bestandtheil der menschlichen Fäces; fehlt in den Hundeexkrementen (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 129). *Bildung.* Beim Schmelzen von Eiweifs mit Kali und bei der Fäulniss von Eiweifs unter Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 98); bei der Fäulniss von Fleisch (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 651). Entsteht, neben Indol, bei der Reduktion von Indigo mit Zinnchlorür und dann mit Zinkstaub (BAEYER, *B.* 13, 2339). — *Darstellung.* Trocknes, käufliches Blutalbumin (1/2 Kilo) wird mit 4—5 Litern Wasser und etwas Pankreas 6—10 Tage lang bei 36° digerirt. Dann wird die Masse mit Essigsäure destillirt, das Destillat neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand in Wasser vertheilt und mit Salzsäure und heifser conc. Pikrinsäurelösung gefällt. Den Niederschlag destillirt man mit Ammoniak und trennt das im Destillate befindliche Skatol vom beigemengten Indol durch acht- bis zehnmaliges Lösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser. Dabei bleibt das Indol gelöst. Ausbeute: 0,04% vom Albumin (BRIEGER, *B.* 12, 1986). Bei der Fäulniss von (750 g) Rindergehirn (mit 6 Litern Wasser) bei 35—40° wird viel mehr Skatol erhalten (NENCKI, *H.* 4, 371). — Um Skatol aus Indigo darzustellen, kocht man Indigo mit Zinn und Salzsäure, bis der zuerst entstehende grüne Niederschlag gelb geworden ist, und erhitzt denselben im noch feuchten Zustande mit Zinkstaub. Das Destillat wird mit verd. Salzsäure gewaschen, mit Ligroïn extrahirt und letztere Lösung mit Pikrinsäure gefällt. Den Niederschlag destillirt man mit mäfsig starker Natronlauge und krystallisirt das Destillat wiederholt aus Wasser um (BAEYER). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 93,5° (BRIEGER), 95° (NENCKI, *J. pr.* [2] 20, 468). Das Skatol aus Indigo ist geruchlos,

jenes aus Eiweifs riecht stark nach Fäces. Dampfdichte = 65,2 (ber. = 65,5 bezogen auf Wasserstoff). In Wasser viel schwerer löslich als Indol. Giebt mit Chlorwasser und Eisenchlorid keine Färbungen. Krystallisirt unverändert aus warmer, verdünnter Salpetersäure. Löst sich in conc. Salzsäure mit violetter Farbe. In der wässrigen Lösung erzeugt salpetrige Säure eine weifsliche Trübung. — Skatol, Kaninchen unter die Haut gespritzt, tritt im Harn als Chromogen auf. Skatol, innerlich eingegeben, erscheint im Harn als gepaarte Schwefelsäure. — Pikrat $C_9H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der heifsen, wässrigen Lösungen von Skatol und Pikrinsäure (NENCKI). — Rothe Nadeln.

Skatolcarbonsäure $C_{10}H_9NO_2$. *Bildung.* Bei der Fäulniss von Fleisch oder Serumalbumin (H. und E. SALKOWSKY, *B.* 13, 191). — *Darstellung.* Aus dem Fäulnissprodukt werden die flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasser entfernt und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Säuregemenge wird mit wenig lauwarmem Wasser behandelt, wobei Skatolcarbonsäure zurück bleibt (H. und E. SALKOWSKI, *B.* 13, 2217). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 161° unter Bildung von Skatol und Entwicklung von CO_2.

Spermin C_2H_5N. *Vorkommen.* An Phosphorsäure gebunden im menschlichen Sperma; im Kalbsherz, der Kalbsleber und in Stierhoden. Findet sich zuweilen an der Oberfläche, unter Alkohol aufbewahrter, pathologisch-anatomischer Präparate (SCHREINER, *A.* 194, 68). — *Darstellung* des Phosphates. Frisches Menschensperma wird mit Alkohol gekocht, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, bei 100° getrocknet und hierauf mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Phosphat. Dasselbe wird mit Baryt zerlegt. — Krystallisirt aus Alkohol in wavellitförmigen Krystallen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Aether. Reagirt stark alkalisch. Zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. — Die wässrige Lösung der Base wird durch Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. — $C_2H_5N.HCl$. Prismen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_2H_5N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Das trockne Salz löst sich unvollständig in Wasser. — $(C_2H_5N)_2.H_3PO_4 + 3H_2O$. Prismen und Pyramiden. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien. Schmilzt unter Zersetzung bei 170°.









